И. К. Цитович

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



«Высшая школа»

Аналитические группы катионов и периодичес

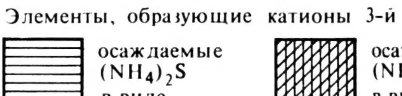
(без лантаноидов и

Группы / Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	V	
1	H								
2	Li 2	Be 2							
3	Na 8 2	Mg 8 2	Al 8 2						
4	K 8 8 2	Ca 8 8 2	Sc 8 8 2	Ti 8 8 2	V 8 8 2	Cr 11 8 2	Mn 13 8 2	Fe 14 8 2	Co
5	Rb 8 18 8 2	Sr 8 18 8 2	Y 8 18 8 2	Zr 8 18 8 2	Nb 8 18 8 2	Mo 8 18 8 2	Tc	Ru 12 18 8 2	Rh
6	Cs 8 18 18 8 2	Ba 8 18 18 8 2	La 8 18 18 8 2	Hf 8 32 18 8 2	Ta 8 32 18 8 2	W 8 32 18 8 2	Re 8 32 18 8 2	Os 8 32 18 8 2	Ir
7		Ra 8 18 32 18 8 2	Ac						
Осаждаются в виде:		карбонатов	гидроксидов						

Элементы, образующие катионы 3-й





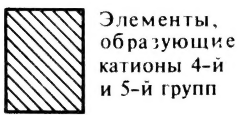


ическая система элементов Д.И. Менделеева
в и актиноидов)

VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
									He
				B	C	N	O	F	Ne
					Si	P	S	Cl	Ar
Co 15 8 2	Ni 16 8 2	Cu 18 8 2	Zn 18 8 2	Ga 18 8 2	Ge 18 8 2	As 18 8 2	Se 18 8 2	Br	Kr
Rh 14 18 8 2	Pd 16 18 8 2	Ag 18 18 8 2	Cd 18 18 8 2	In 18 18 8 2	Sn 18 18 8 2	Sb 18 18 8 2	Te 18 18 8 2	I	Xe
Ir 14 32 18 8 2	Pt 14 32 18 8 2	Au 15 32 18 8 2	Hg 8 32 18 8 2	Tl 2 18 32 18 8 2	Pb 2 18 32 18 8 2	Bi 2 18 32 18 8 2	Po	At	Rn
		сульфидов							

3-й группы:

осаждаемые $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов



Элементы, образующие катионы 4-й и 5-й групп



Элементы, образующие типичные анионы



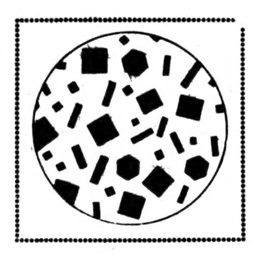
Инертные элементы

Ре
Го
Ро
по
в и
сел
вы

Мо
«Вы

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И. К. Цитович



ИЗДАНИЕ ШЕСТОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Рекомендовано
Государственным комитетом
Российской Федерации
по высшему образованию
в качестве учебника для студентов
сельскохозяйственных специальностей
высших учебных заведений



Москва
«Высшая школа» 1994

ББК 24.4
Ц 74
УДК 543

Федеральная целевая программа
книгоиздания России

Рецензент — д-р хим. наук В.И. Гороховская (Казанский ордена Трудового Красного Знамени химико-технологический институт им. С.М. Кирова)

Цитович И.К.

Ц 74 Курс аналитической химии: Учеб. для с.-х. вузов. — 6-е изд., испр. и доп. —М.: Высш. шк. 1994. — 495 с.

ISBN 5-06-002253-6

Излагаются теоретические основы аналитической химии, качественный и количественный анализ, физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа. Отражены новейшие достижения аналитической химии, а также вопросы применения количественного анализа и инструментальных методов в агропромышленном комплексе.

В шестом издании (5-е - 1985 г.) включена глава о применении ЭВМ, а также глава по радиометрическому анализу минеральных удобрений.

Ц $\frac{1707000000 - 050}{001(01) - 94}$ 123 — 94

ББК 24.4
543

ISBN 5-06-002253-6

ПРЕДИСЛОВИЕ

Шестое издание учебника написано в соответствии с программами по аналитической химии для специальности агрохимия и почвоведение (3101), а также агрономических (3102—3104) и зоотехнических (3107, 3108) специальностей аграрных университетов и других сельскохозяйственных вузов.

В основу учебника положен курс аналитической химии, читаемый автором на факультете агроэкологии, агрохимии и почвоведения Кубанского государственного аграрного университета, используется также опыт преподавания аналитической химии в других сельскохозяйственных вузах.

В учебнике рассматриваются главным образом методы анализа неорганических веществ.

Шестое издание учебника усовершенствовано в соответствии с современными требованиями к теоретической подготовке студентов, в нем показаны новые достижения аналитической химии.

Значительно увеличено число определений, позволяющих варьировать количественные определения для работы студентов по индивидуальным заданиям. После теоретических глав введены вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов.

В книге подчеркнуто значение аналитической химии для агроэкологического мониторинга.

Кроме того, для усиления связи курса с агропромышленным комплексом и рассмотрения производственных ситуаций студентам предлагается больше работ, предусматривающих самостоятельный анализ сельскохозяйственных материалов (минеральных удобрений, почв, растений, гербицидов). Например, по гравиметрическому анализу добавлено определение сухого вещества в растительном материале; в титриметрический анализ включено определение общей (титруемой) кислотности плодов и овощей и т. п.

Расширение в учебнике материала по физико-химическим и физическим методам (эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, потенциометрии, ионометрии, радиометрии, хроматографии) будет способствовать улучшению химической подготовки специалистов.

Рассмотрено применение фотометрических методов в анализе биологических объектов на содержание микроэлементов.

Помимо этого, в учебник введена глава, посвященная применению ЭВМ в аналитической химии, а также глава по радиометрическому анализу минеральных удобрений.

Методика выполнения качественных и особенно количественных определений излагается в расчете на максимальную активизацию, большую самостоятельность и полную индивидуализацию работы студентов. В учебнике звездочкой (*) выделены определения, выполняемые в порядке учебно-исследовательской работы студентов (УИРС).

Изложение материала приведено в соответствии с Международной системой единиц (СИ).

При подготовке всех изданий учебника неоценимую помощь автору оказывала его супруга Ю.С. Чиликина.

Автор благодарен также рецензенту — профессору В.И. Гороховской за помощь в подготовке шестого издания учебника.

Все замечания, направленные на совершенствование учебника, будут приняты с признательностью.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и методы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Аналитической химией называют науку о методах определения качественного и количественного состава веществ или их смесей по интенсивности аналитического сигнала.

Аналитическая химия разрабатывает теоретические основы методов исследования химического состава веществ и их практического использования.

Задача качественного анализа — обнаружение компонентов (или ионов), содержащихся в анализируемом веществе.

Количественный анализ заключается в определении содержания составных частей сложного материала. Результаты количественного анализа обычно выражают в массовых долях (%). Например, методами количественного анализа можно установить, что химически чистый сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ содержит массовую долю меди 25,44%, а промышленное удобрение — фосфоритная мука — массовую долю P_2O_5 от 20 до 30%.

Исследуя новое соединение, прежде всего устанавливают, из каких компонентов (или ионов) оно состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ вещества предшествует количественному. Если качественный состав анализируемого материала (например, почвы, растения, удобрения и т. п.) известен, то сразу приступают к количественному анализу, выбрав наиболее подходящий метод.

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов и прежде всего периодический закон Д.И. Менделеева (гл. VII, § 4), а также основные теоретические положения общей химии: закон действующих масс (гл. I, § 1), теория электролитической диссоциации (гл. I, § 4—6), химическое равновесие в гетерогенных системах (гл. IV), комплексообразование (гл. II), амфотерность гидроксидов (гл. IV, § 6), автопротолиз (гл. I, § 7), окислительно-восстановительные реакции (гл. III) и др.

В настоящее время аналитическая химия пользуется многочисленными и разнообразными методами, которые подразделяют на химические, физические и физико-химические (табл. 10).

Химические методы основаны на превращениях, протекающих в растворах с образованием осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Химические процессы, используемые в целях анализа, называют аналитическими реакциями. Требования к аналитическим реакциям и их особенности рассматриваются в гл. VII.

Многие химические методы стали классическими и хорошо проверены. Тем не менее они не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты вещества. Например, в расщепляющихся материалах содержание бора, кадмия и других примесей не должно превышать миллионных долей процента. Цирконий не может быть использован в атомных реакторах, если он содержит примеси гафния. Германий пригоден для изготовления полупроводников, если на 10 млн. его атомов приходится не более одного атома примесей — фосфора, мышьяка или сурьмы. Большинство химических методов по чувствительности не достаточны для обнаружения или количественного определения таких примесей. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют некоторые физические и физико-химические методы.

Более подробно современные методы количественного анализа рассматриваются в 3-й и 4-й частях книги.

Значение аналитической химии для агропромышленного комплекса. Возрастает роль качественного и количественного анализа для сельского хозяйства, для повышения урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животноводства. Изучают состав почв, определяют в них макро- и микроэлементы, анализируют удобрения и сельскохозяйственные яды, контролируют качество продукции растениеводства и животноводства. Теоретическую и методическую основу агрохимического анализа составляет аналитическая химия.

Расход извести, гипса, азотных, фосфорных и калийных удобрений на единицу площади рассчитывают по химическому составу почвы. Чтобы правильно использовать удобрения, необходимо знать содержание в них главного питательного вещества (например, N_2, P_2O_5, K_2O), которое может изменяться при хранении.

В последние десятилетия в связи с расширением производства и применения синтетических пестицидов и гербицидов, микроудобрений и комплексных минеральных удобрений перед аналитической химией возникла необходимость определения микрокомпонентов в почвах, растениях, водах. Пестициды загрязняют окружающую среду. Пищевые продукты, получаемые из обработанных ими растений, могут содержать опасные для здоровья количества токсичных соединений. Успешное решение вопросов гигиены и токсикологии пестицидов и гербицидов возможно только при наличии высокочувствительных и

простых аналитических методов определения. Классические химические методы часто малопригодны для этих целей как недостаточно чувствительные, длительные и громоздкие.

Знание аналитической химии необходимо при изучении специальных дисциплин: почвоведения, общего земледелия, агрономической химии, физиологии животных и растений, микробиологии, химической защиты растений, процессов переработки продукции сельского хозяйства. Без аналитической химии немыслима правильная постановка агрохимического эксперимента.

Экспериментальная работа в области многих сельскохозяйственных наук обычно связана с разработкой новых методов анализа. Например, К.А. Тимирязев, изучая физиологические проблемы дыхания растений, одновременно разработал и использовал новые, более точные методы определения оксида углерода (IV). С помощью метода меченых атомов изучен процесс фотолиза воды в клетках зеленого растения. Доказано, кроме того, что растения поглощают оксид углерода (IV) не только листьями из воздуха, но и корнями из почвы.

Кроме сельскохозяйственных наук методами аналитической химии пользуются также биологические, медицинские и технические науки.

Одна из важнейших задач современной аналитической химии состоит в контроле чистоты технически важных веществ. В науке и технике используются вещества различной чистоты. Различают главный компонент (основу) и малые компоненты, т. е. примеси или "следы" других веществ. Термину "следы" соответствует содержание примесей 10^{-1} — 10^{-3}%, "микроследы" — 10^{-3} — 10^{-6}%, "ультрамикроследы" — 10^{-6} — 10^{-9}% и "субмикроследы" — менее 10^{-9}%. Вещества с содержанием примесей 10^{-7} — 10^{-9}% принято называть "особо чистыми".

В настоящее время развивается аналитическая космохимия, которая изучает распространение элементов в космических телах. Например, в лунном грунте с высокой точностью определено содержание 65 элементов. Успешно изучается состав других планет Солнечной системы.

Краткий очерк развития аналитической химии. С глубокой древности известны простейшие приемы качественного распознавания веществ по твердости, вкусу, цвету и запаху, а также несложные приемы их очистки с помощью перекристаллизации, фильтрования или перегонки. В IX—X вв. на Руси уже умели определять чистоту некоторых металлов, например серебра, а в XVII—XVIII вв. довольно широко пользовались так называемым "пробирным анализом". Сохранились записи Петра I о выполнении им опытов по пробирному анализу руд.

Термин "химический анализ" был введен англичанином Бойлем в

первой половине XVII в. Бойль также описал реакции обнаружения серной и хлороводородной кислот действием солей кальция и серебра, применил природные красители в качестве индикаторов.

Однако аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку лишь после работ М.В. Ломоносова, который открыл закон сохранения массы вещества и ввел количественный учет при химических процессах. В книге "Первые основания металлургии или рудных дел" он описал ряд методов анализа.

Современник М.В. Ломоносова академик Т.Е. Ловиц (1757—1804) установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом, положив начало *микрокристаллоскопическому* анализу. Он же открыл свойство древесного угля адсорбировать красители из растворов, предложил распознавать соли кальция по окрашиванию пламени в красный цвет, ввел ряд других аналитических приемов.

Руководствуясь законом сохранения массы вещества, французский химик Лавуазье произвел химический анализ некоторых оксидов (H_2O, CO_2, P_2O_5) и других соединений.

В числе первых классических руководств по химическому анализу можно назвать работы академика В.М. Севергина: "Руководство к испытанию минеральных вод" (1796), "Способы испытывать чистоту и неподложность химических произведений лекарственных" (1800) и "Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел" (1801). Работы В.М. Севергина способствовали развитию аналитической химии в России.

В XIII—XIX вв. большой вклад в разработку методов анализа ряда неорганических веществ внесли шведские химики Бергман (1735—1784) и Берцелиус (1779—1848), а также немецкий химик Фрезениус (1818—1897). Французский ученый Гей-Люссак (1778—1850) впервые осуществил количественное определение веществ титриметрическим методом. В результате работ немецких ученых Бунзена и Кирхгофа в 1859 г. был основан спектральный анализ.

Профессор Казанского университета К.К. Клаус, анализируя "сырую" платину, открыл в 1884 г. новый химический элемент и назвал его рутением в честь России.

Важным этапом в развитии химической науки явилось открытие Д.И. Менделеевым периодического закона и создание периодической системы химических элементов. Периодический закон способствовал систематизации знаний, необходимых для химического анализа. Так сульфидная аналитическая классификация катионов оказалась связанной с периодической системой элементов (гл. VII, § 4). Неразрывно связаны с периодической системой такие важные для химического анализа свойства элементов, как комплексообразование (см. гл. II),

окислительно-восстановительная активность (см. гл. III), амфотерность гидроксидов (см. гл. IV, § 6), сорбционные свойства веществ (см. гл. XXXII) и т. п.

Руководством по качественному и количественному анализу, использующим новые теоретические положения, явилась "Аналитическая химия" Н.А. Меншуткина (1871). Меншуткин научно обосновал важнейшие приемы химического анализа, вместе с другими учеными разработал классический сероводородный метод качественного анализа катионов, получивший всеобщее признание. Книга Н.А. Меншуткина выдержала 16 изданий, была переведена на немецкий и английский языки.

Новый теоретический материал для дальнейшего развития аналитической химии дали гидратная теория растворов Д.И. Менделеева и теория электролитической диссоциации Аррениуса.

В 1903 г. русский ученый М.С. Цвет предложил оригинальный метод исследования, основанный на различной сорбируемости компонентов, содержащихся в смеси. Метод получил название *хроматографического* анализа. Научное и экспериментальное обоснование его дано М.С. Цветом в книге "Адсорбционный анализ и хроматографический метод" (1906).

В связи с бурным ростом промышленности и сельского хозяйства перед аналитической химией встал ряд новых задач. Аналитическая химия развивалась в тесной связи с потребностями черной и цветной металлургии, геолого-разведочной службы, химической промышленности, а позднее — атомный и электронной техники.

Уже в 20-е годы советские ученые внесли существенный вклад в теорию и разработку новых методов аналитической химии. Идеи Н.С. Курнакова оказали большое влияние на развитие аналитической химии и были впоследствии использованы И.В. Тананаевым и А.К. Бабко применительно к проблемам аналитической химии. Н.А. Тананаев разработал "безстружковый" метод анализа сплавов.

В результате исследований Л.А. Чугаева, Н.С. Курнакова, В.В. Лебединского, В.Г. Хлопина, И.И. Черняева и др., выполненных в Институте по изучению платины и других благородных металлов, а также в Институте физико-химического анализа, были разработаны методы определения и разделения элементов платиновой группы.

Крупные работы в области анализа минерального сырья и аналитической химии редких элементов были проведены В.И. Вернадским, В.Г. Хлопиным и К.А. Ненадкевичем.

Кроме того, В.Г. Хлопиным с сотр. (в Радиевом институте) разрабатывались физические и химические методы контроля технологии получения урана, радия и ванадия.

Большое значение имели аналитические работы, выполнявшиеся в отраслевых институтах (ИРЕА, НИУИФ и др.).

В 30-е годы создание промышленности редких металлов, новых химических производств, расширение сырьевой базы стимулировали разработку методов массового и экспрессного контроля.

Организаторами первых лабораторий по полярографии стали В.И. Вернадский и А.П. Виноградов. Разработка других электрохимических методов (потенциометрических, амперометрических, кулонометрических) связана с трудами Б.П. Никольского, И.П. Алимарина, П.А. Крюкова, В.А. Заринского. Фундаментальная теория стеклянного электрода, лежащая в основе современной pH-метрии, разработана Б.П. Никольским с сотр.

Под влиянием теоретических исследований И.П. Алимарина, В.И. Кузнецова, С.Б. Саввина и А.А. Немодрука, посвященных комплексообразованию в растворах и химизму цветных реакций, усиленно развивались фотометрические методы анализа.

Благодаря работам Г.С. Ландсберга, С.И. Вавилова, Л.И. Мандельштама, М.А. Константиновой-Шлезингер и других исследователей важнейшим методом аналитического контроля стал эмиссионный спектральный анализ.

Огромное значение для развития аналитической химии в нашей стране имела организация Института геохимии и аналитической химии, где под руководством акад. А.П. Виноградова развивались наиболее перспективные направления химического анализа.

В 40—60-е годы создавалась атомная энергетика, организовывалось производство редких и редкоземельных металлов, налаживалось получение сверхчистых материалов для электронной промышленности и других отраслей новой техники.

Методы аналитического контроля в производстве атомных материалов разрабатывались А.П. Виноградовым, Д.И. Рябчиковым, И.П. Алимариным, Б.П. Никольским, П.Н. Палеем, И.В. Тананаевым и др.

В аналитическую химию редких и редкоземельных металлов весомый вклад внесли те же А.П. Виноградов, Д.И. Рябчиков, И.П. Алимарин, а также М.М. Сенявин, Ю.С. Скляренко, А.Н. Ермаков А.И. Пономарев.

Известны заслуги И.П. Алимарина, Ю.А. Золотова, М.С. Чупахина и Ю.В. Яковлева в разработке физико-химических методов анализа высокочистых металлов, полупроводниковых материалов и химических реактивов.

Наряду с разработкой новых методов количественного определения успешно развивались методом разделения и концентрирования элемен-

тов с помощью хроматографии, экстракции, соосаждения. Исследование возможностей хроматографического концентрирования и разделения элементов связано с именами Б.П. Никольского, К.В. Чмутова, Е.Н. Гапона, Т.Б. Гапон, Ф.М. Шемякина, Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина, В.В. Рачинского, К.М. Ольшановой и др.

Существенный вклад в теорию экстракционного концентрирования и разделения элементов внесли И.П. Алимарин, В.И. Кузнецов, Ю.А. Золотов, А.И. Бусев.

В частности, Ю.А. Золотов предложил теорию экстракции внутрикомплексных соединений, обосновал гидратно-сольватный механизм экстракции, разработал ряд методов разделения смесей металлов и концентрирования элементов, ввел понятие о гибридных методах анализа, написал труды "Экстракция внутрикомплексных соединений" и "Экстракционное концентрирование" (совместно с Н.М. Кузьминым), развивает высокоэффективную жидкостную хроматографию.

Успешно развивали метод соосаждения В.И. Кузнецов, А.М. Васильев, Н.А. Руднев и др.

Известные ученые А.П. Терентьев, М.О. Коршун, В.А. Климова, Н.Э. Гельман, В.Г. Березкин содействовали своими трудами разработке новых методов анализа органических соединений.

Для развития советской аналитической химии много сделали ученые: А.К. Бабко, Н.С. Полуэктов, К.Б. Яцимирский (АН Украины), Г.Л. Старобинец (АН Беларуси), Ю.С. Ляликов (АН Молдовы) и др.

В настоящее время научный совет по аналитической химии РАН координирует исследовательские работы в масштабах всей страны.

Разносторонние зарубежные связи наших химико-аналитиков осуществляются главным образом через Международный союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Исследования, посвященные новым методам анализа, проводились не только Институтом геохимии и аналитической химии, но и другими институтами РАН, а также многими вузами.

Новые работы систематически публикуются в "Журнале аналитической химии", в журнале "Заводская лаборатория", в сборниках "Проблемы аналитической химии" и на страницах многих других журналов.

Труды российских ученых по аналитической химии представляют собой крупный вклад в мировую химическую науку.

Использование Международной системы единиц. Обозначения величин. С января 1982 г. введен в действие стандарт 1052—78 "Метрология. Единицы физических величин", которым предусмотрено

обязательное (а не предпочительное) применение Международной системы единиц (СИ).

В соответствии с Международной системой единиц помимо понятий "относительная атомная масса элемента" и "относительная молекулярная масса простого или сложного вещества" в аналитической химии применяют понятия: моль вещества, молярная масса, молярный объем газа[1].

Надо четко разграничивать понятия "моль" и "молярная масса", так как количество вещества не является синонимом массы.

Количество вещества — это физическая величина, определяемая числом структурных частиц. Единицей количества вещества в СИ служит моль, а также кратные и дольные от моля — киломоль, миллимоль, микромоль.

Под термином "моль" понимают количество простого или сложного вещества, содержащее такое число структурных частиц — атомов, молекул, ионов или электронов, которое равно числу атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C, т. е. составляет $6{,}022 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро). Поэтому говорят о молях атомов, молекул, ионов, электронов. Например, 1 моль — это $0{,}6022 \cdot 10^{23}$ атомов серы, или такое же число молекул этанола, или столько же ионов меди, или $6{,}022 \cdot 10^{23}$ электронов. Но $0{,}6022 \cdot 10^{23}$ структурных единиц — это уже 0,1 моль тех же атомов, молекул, ионов или электронов и т. п.

Различают и число молей элемента в моле соединения. Например, 1 моль хлорида кальция $CaCl_2$ образован 1 моль кальций-ионов ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ отдельных ионов) и 2 моль хлорид-ионов ($12{,}044 \cdot 10^{23}$ отдельных ионов). Подобно этому 1 моль нитрата натрия $NaNO_3$ образован 1 моль натрий-ионов ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ отдельных ионов), 1 моль атомов азота ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ атомов) и 3 моль атомов кислорода ($18{,}066 \cdot 10^{23}$ атомов).

Чтобы установить связь между количеством простого (или сложного) вещества и его массой, введено понятие "молярная масса". Молярная масса *M* представляет собой отношение массы к количеству вещества в молях и выражается в СИ в килограммах на моль (кг/моль), но допускается и в граммах на моль (г/моль). Например, молярная масса оксида углерода (IV) CO_2 — 44 г/моль, а серной кислоты H_2SO_4 — 98 г/моль.

Количество молей простого (или сложного) вещества *n* находят из

---

[1] См.: **Стоцкий Л.Р.** Методические указания по правильному применению физических величин и их единиц//Химия в школе. 1980. № 5. С. 17; № 6. С. 68.

отношения массы этого вещества к молярной массе: $n = m/M$. И наоборот, массу вещества определяют как произведение молярной массы на количество вещества (моль): $m = Mn$.

Приняты единые обозначения величин, предусмотренных СИ:

A_r — относительная атомная масса элемента;
M_r — относительная молекулярная масса вещества;
моль — единица количества вещества;
M — молярная масса вещества (кг/моль, допускается г/моль, 1 г/моль = 10^{-3} кг/моль);
m — масса вещества;
ω — массовая доля вещества (%);
V — объем раствора ($дм^3$), допускается внесистемная единица литр (л);
V_m — молярный объем ($м^3$/моль);
ρ — массовая концентрация раствора (кг/$м^3$);
C — молярная концентрация раствора (моль/л);
p — давление газа (кПа).

В Международной системе (СИ) употребляют термины "массовые доли", "массовые отношения" вместо терминов "весовые части", "весовые отношения", "весовые проценты".

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГЛАВА I

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Из курса неорганической химии известно, что скорость химических реакций, характеризуемая изменением молярных концентраций реагирующих веществ в единицу времени, зависит от их природы, концентрации, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом и Вааге (1867), получила название *закона действующих масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов*. Например, для реакций, протекающих в водных растворах неэлектролитов или в разбавленных растворах электролитов, по уравнению

$$mA + nB \rightleftharpoons A_mB_n$$

скорость реакций в соответствии с законом действующих масс выражают уравнением

$$v = k\,[A]^m\,[B]^n, \qquad (1)$$

где k — константа скорости, постоянная для данной реакции (при определенной температуре) величина, характеризующая влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом. Квадратные скобки обозначают концентрацию вещества в моль/л.

Для конкретных случаев гомогенных систем

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl \quad и \quad 2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O$$

т. е. при взаимодействии этих веществ в растворах уравнения скоростей реакций пишут соответственно:

$$v = k\,[NH_4Cl][NaOH] \quad и \quad v = k\,[KOH]^2[H_2SO_4]$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от массы твердого вещества (при небольшой поверхности его), а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:

$$C + CO_2 = 2CO; \quad v = k\,[CO_2]$$

В случае обратимых реакций устанавливается подвижное *химическое равновесие*, при котором в системе одновременно присутствуют как исходные, так и образующиеся вещества.

Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Для системы

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$$

скорость прямой реакции $v_1 = k_1[A]^m[B]^n$, а скорость обратной реакции $v_2 = k_2[C]^p[D]^q$. При химическом равновесии $v_1 = v_2$. Поэтому можно написать

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q.$$

После преобразования получим

$$k_1/k_2 = ([C]^p[D]^q)/([A]^m[B]^n).$$

Но отношение двух постоянных величин k_1/k_2 есть величина постоянная, которую обозначают через K и называют *константой равновесия*:

$$K = ([C]^p[D]^q)/([A]^m[B]^n). \qquad (2)$$

При химическом равновесии произведение молярных концентраций получающихся веществ, деленное на произведение молярных концентраций исходных веществ, представляет собой постоянную для данной реакции величину, называемую константой равновесия (значение концентрации каждого компонента возводят в степень, равную стехиометрическому коэффициенту его в уравнении реакции).

Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции k_1/k_2 (при данной темпе-

ратуре и одинаковых концентрациях). Если константа равновесия $K = 1$, то скорости прямой и обратной реакций приблизительно равны. Если величина $K > 1$, то преобладает прямая реакция и динамическое равновесие сдвинуто вправо. При $K < 1$ идет преимущественно обратная реакция и равновесие смещено влево.

Для обратимой реакции

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightleftharpoons Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$$

уравнение константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{[Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3}{[FeCl_3][NH_4SCN]^3}.$$

Добавление в систему одного из реагирующих веществ вызывает *смещение* (*сдвиг*) химического равновесия, т. е. изменение равновесных концентраций. Равновесие снова установится, но уже при других, новых концентрациях исходных веществ и получающихся продуктов. В этом случае обязательно повышается скорость той реакции, при которой прибавленное вещество расходуется. Например, если в рассматриваемой равновесной системе увеличить концентрацию тиоцианата аммония, то химическое равновесие сместится в сторону прямой реакции, концентрация $Fe(SCN)_3$ возрастет и интенсивность обусловленного им розового окрашивания раствора усилится. И наоборот, добавление хлорида аммония вызовет усиление обратной реакции, химическое равновесие сместится влево, концентрация тиоцианата железа уменьшится и интенсивность розовой окраски раствора понизится.

Чтобы достичь более полного смещения (сдвига) химического равновесия, нужно действовать избытком реагента, вызывающего это смещение.

Однако закон действующих масс и понятие о химическом равновесии применимы только к неэлектролитам и к слабым электролитам в разбавленных водных (или неводных) растворах. Слабые электролиты в концентрированных водных растворах и все сильные электролиты (кислоты, щелочи, соли) не вполне подчиняются закону действующих масс.

§ 2. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В 1923 г. Бренстед и Лаури предложили теорию кислот и оснований, получившую название *протолитической* (или *протонной*). Согласно этой теории к кислотам относят вещества (или ионы), способные

отдавать протоны, а к основаниям — вещества (или ионы), способные их присоединять. Поэтому и те и другие получили общее название *протолитов*.

Поскольку отдача протона кислотой — процесс обратимый, то получившийся при этом остаток кислоты может снова присоединить протон и, следовательно, будет основанием. Поэтому с каждой кислотой сопряжено основание, в которое она переходит, теряя протон:

$$\text{Кислота} \rightleftharpoons \text{Основание} + H^+$$

Не следует забывать, что в водных растворах все ионы гидратированы, т. е. соединены с электрическим моментом диполя воды. Например, предполагают, что катион Na^+ удерживает приблизительно 70, а катион K^+ — 20 молекул воды. Гидратированные катионы водорода H_3O^+ называют ионами *гидроксония*. Предполагается, что в водных растворах кислот присутствуют не только ионы гидроксония, но и более сложные гидратированные катионы водорода, например $H_7O_3^+$ ($H^+ + 3H_2O$) или $H_9O_4^+$ ($H^+ + 4H_2O$). Существование их экспериментально не доказано. Известно, что ионы в водных растворах образуют гидраты переменного состава. Поэтому гидратированный ион водорода изображают как $H^+_{водн}$. Следовало бы писать уравнение диссоциации электролитов таким образом:

$$HBr_{г} \rightleftharpoons H^+_{водн} + Br^-_{водн}$$

$$HCH_3COO_{водн} \rightleftharpoons H^+_{водн} + CH_3COO^-_{водн}$$

$$HCO_3^-{}_{водн} \rightleftharpoons H^+_{водн} + CO_3^{2-}{}_{водн}$$

Однако для простоты написания уравнений эти индексы обычно опускают.

Механизм образования гидратов может быть различным в зависимости от природы растворенного вещества. Сюда относятся: *ион-дипольное взаимодействие* (растворенное вещество имеет ионную структуру, а молекулы растворителя полярны), *донорно-акцепторное взаимодействие* (молекулы растворителя, имеющие неподеленные электронные пары, как у аммиака или воды, играют роль донора, а ионы растворенного вещества — роль акцептора электронных пар), *диполь-дипольное взаимодействие* (когда сольваты образуются при взаимодействии электрического момента диполя растворенного вещества с электрическим моментом диполя растворителя). При гидратации изменяется как состояние иона, так и воды. Все ионы в той или иной степени оказывают поляризующее действие на молекулы воды. Крайним проявлением поляризующего действия иона на молекулы воды может

быть химическая реакция, при которой центральный катион металла притягивает ОН-ион и отталкивает одноименно заряженный протон, образуя гидроксид:

$$Me^{n+} + nHOH = Me(OH)_n + nH^+$$

В растворах сильных электролитов происходит как гидратация ионов молекулами воды, так и воздействие ионов на пространственную структуру воды. Термодинамические представления о растворении и гидратации рассматривают в курсе физической химии.

Протолитическая теория объясняет не только явления, охваченные теорией электролитической диссоциации, но и ряд других случаев. Например:

Кислота (донор протона)		Протон		Основание (акцептор протона)
HCl	$\rightleftharpoons$	H^+	+	Cl^-
HCH_3COO	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-
H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	+	OH^-
H_3O^+	$\rightleftharpoons$	H^+	+	H_2O
NH_4^+	$\rightleftharpoons$	H^+	+	NH_3
HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CO_3^{2-}

Но свободные протоны в растворах не существуют, так как они сольватированы и только переходят от кислоты к основанию, способному эти протоны присоединить. Следовательно, в растворе всегда протекают два процесса:

$$\text{Кислота}_1 \rightleftharpoons H^+ + \text{Основание}_1, \quad \text{Основание}_2 + H^+ \rightleftharpoons \text{Кислота}_2$$

Равновесие между ними можно выразить уравнением

$$\text{Кислота}_1 + \text{Основание}_2 \rightleftharpoons \text{Кислота}_2 + \text{Основание}_1$$

Таким образом, согласно протолитической теории, из исходных кислоты и основания всегда получаются новые сопряженные кислота и основание:

Кислота$_1$		Основание$_2$		Кислота$_2$		Основание$_1$
HCH_3COO	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	CH_3COO
HCH_3COO	+	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	CH_3COO
H_3O^+	+	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	H_2O
HCO_3^-	+	OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	CO_3^{2-}

Такие реакции принято называть *реакциями протолиза*. Особенно большое значение они имеют для понимания процессов в неводных растворах.

В зависимости от условий некоторые вещества (или ионы) могут проявлять свойства как кислот, так и оснований. Такой двойственный (амфипротный) характер проявляет, например, вода. При растворении кислот молекула воды присоединяет протоны, образуя ионы гидроксония H_3O^+, и, следовательно, ведет себя как основание. Наоборот, молекулы оснований при протолитических реакциях отнимают протоны у молекул воды, и в этом случае вода играет роль кислоты.

Так, при растворении уксусной кислоты в воде электрический момент диполя воды играет роль акцептора протонов:

$$HCH_3COO + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

В этом случае вода является основанием. При растворении аммиака вода становится донором протона и, следовательно, ведет себя как кислота:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Реакция нейтрализации рассматривается по протолитической теории как переход протона от кислоты к основанию:

HCl	+	NH_3	$\rightleftharpoons$	Cl^-	+	NH_4^+
кис-		осно-		осно-		кис-
лота$_1$		вание$_2$		вание$_1$		лота$_2$

Сила кислот и оснований, согласно протолитической теории, оценивается по реакции с водой. Равновесному состоянию

$$\text{Кислота} + H_2O \rightleftharpoons \text{Основание} + H_3O^+$$

соответствует константа

$$[\text{Осн.}][H_3O^+]/[\text{Кисл.}][H_2O] = K$$

Считая концентрацию молекул воды $[H_2O]$ в разбавленных водных растворах постоянной, получают выражение

$$[\text{Осн.}][H_3O^+]/[\text{Кисл.}] = K, \qquad (3)$$

где K — константа равновесия кислотно-основной пары. Чем больше величина константы, тем, следовательно, выше концентрация $[H_3O^+]$ и тем сильнее кислота. В кислотно-основной паре сильной кислоте соответствует слабое основание и наоборот. Например, сильная кислота HSO_4^- образует пару с очень слабым основанием SO_4^{2-}. Но очень слабой кислоте HCN соответствует в паре довольно сильное основание CN^-.

Логарифм величины K, взятый с обратным знаком, называют ***силовым показателем*** и обозначают рK: рK = –lg K.

В тех случаях, когда кислота сильнее, чем ион H_3O^+, равновесие реакции

$$\text{Кислота} + H_2O \rightleftharpoons \text{Основание} + H_3O^+$$

сдвигается вправо. Например:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

При этом сила основания, сопряженного с кислотой, т. е. иона Cl^-, ничтожно мала. При взаимодействии сильного основания с молекулами воды равновесие смещается вправо:

$$NaOH + H_2O \longrightarrow Na \cdot H_2O^+ + OH^-$$

Иначе говоря, более сильной кислотой является тот протолит, который легче отдает протон. Более сильным основанием является протолит, легче принимающий протон и сильнее его удерживающий.

Протолитическая теория изменила старые представления о кислотах и основаниях, вскрыв относительность этих понятий. В отличие от теории электролитической диссоциации, разработанной для водных растворов, протонная теория показала, что продукты взаимодействия кислот и оснований следует рассматривать как новые кислоты и основания. По протолитической теории различают кислоты нейтральные (HCl), анионные (HCO_3^-) и катионные (NH_4^+).

Основания также бывают нейтральные (H_2O), анионные (Cl^-) и катионные $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$.

К кислотам согласно этой теории принадлежит (помимо кислот в собственном смысле слова) целый ряд ионов, обладающих свойством отдавать протоны, например HCO_3^-, H_3O^+, NH_4^+ и др. Расширился и круг веществ, относимых к основаниям. Помимо веществ, содержащих ионы OH^-, основаниями в настоящее время считают многие вещества и ионы, способные присоединять протоны (NH_3, Cl^-, CH_3COO^- и др.).

§ 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Не все вещества растворимы в воде. Поэтому нередко приготовляют и анализируют растворы некоторых веществ в неводных растворителях: в безводном жидком аммиаке, в безводной уксусной кислоте, в этиловом спирте, ацетоне, хлороформе, тетрахлориде углерода, пиридине и в других растворителях. Применительно к неводным растворам прежние представления о кислотах и основаниях не достаточны.

Теорию кислот и оснований для неводных систем разработал Франклин. Большой вклад в развитие этой теории внесли А. Шатенштейн, М. Усанович, Н. Измайлов.

По современным представлениям, кроме воды существует ряд других неорганических и органических растворителей, которые обладают свойством диссоциировать на ионы, аналогичные ионам воды. При этом ионы водорода, т. е. протоны, сольватируются молекулами растворителя и образуют так называемые *ионы лиония*. Получающиеся же при ионизации растворителя анионы называют *ионами лиата*.

Известно, что вода диссоциирует с образованием ионов гидроксония и гидроксид-ионов по схемам:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-,\ H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \text{ или } 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{гидроксоний}\\ \text{(ион лиония)}}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{гидроксид-ион}\\ \text{(ион лиата)}}}{OH^-}$$

Подобно этому жидкий аммиак диссоциирует с образованием ионов аммония и амид-ионов:

$$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-, \quad H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

или

$$2NH_3 \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{аммоний}\\ \text{(ион лиония)}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{амид-ион}\\ \text{(ион лиата)}}}{NH_2^-}$$

Безводная уксусная кислота дает при диссоциации ионы ацетония и ацетат-ионы:

$$HCH_3COO \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-, \quad H^+ + HCH_3COO \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+$$

или

$$2HCH_3COO \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ацетоний}\\ \text{(ион лиония)}}}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\substack{\text{ацетат-ион}\\ \text{(ион лиата)}}}{CH_3COO^-}$$

Иначе говоря, протоны обладают свойством соединяться в растворах с молекулами растворителей и давать положительно заряженные комплексные ионы гидроксония, аммония, ацетония и т. п.

Кроме того, установлено, что поведение иона NH_4^+ в жидком аммиаке аналогично поведению иона H_3O^+ в водных растворах. Так, хлорид аммония NH_4Cl, растворенный в жидком аммиаке, ведет себя, как хлорид водорода HCl в водном растворе, т.е. проявляет свойства силь-

ной кислоты. Аналогично амид калия KNH_2 проявляет в жидком аммиаке свойства сильного основания, как KOH в водном растворе. Основные свойства наблюдаются и у ацетата калия CH_3COOK, если он растворен в безводной уксусной кислоте. Действительно, KOH, KNH_2 и CH_3COOK (в соответствующих средах) окрашивают фенолфталеин в малиновый цвет, нейтрализуют кислоты, проявляют высокую электрическую проводимость. И наоборот, HCl или NH_4Cl (в соответствующих средах) действуют на индикаторы как кислоты, нейтрализуют основания и т.п.

Следовательно, кислотность обусловливается: в водном растворе — ионами гидроксония, в жидком аммиаке — ионами аммония, в безводной уксусной кислоте — ионами ацетония. Щелочность обусловливается: в водном растворе — гидроксид-ионами, в жидком аммиаке — амид-ионами, в безводной уксусной кислоте — ацетат-ионами.

Реакции нейтрализации, протекающие в водных растворах, аналогичны реакциям, происходящим в неводных средах. Если в водном растворе ионы гидроксония нейтрализуются гидроксид-ионами

$$H_3O^+ + KOH \longrightarrow 2H_2O + K^+$$

то в жидком аммиаке ионы аммония нейтрализуются амид-ионами

$$NH_4^+ + KNH_2 \longrightarrow 2NH_3 + K^+$$

а в безводной уксусной кислоте ионы ацетония нейтрализуются ацетат-ионами:

$$CH_3COOH_2^+ + KCH_3COO \longrightarrow 2HCH_3COO + K^+$$

Одна из самых сильных кислот — хлорная кислота — нейтрализует в водных растворах гидроксид-ионы

$$OH^- + HClO_4 \longrightarrow H_2O + ClO_4^-$$

в жидком аммиаке — амид-ионы

$$NH_2^- + HClO_4 \longrightarrow NH_3 + ClO_4^-$$

а в безводной уксусной кислоте — ацетат-ионы

$$CH_3COO^- + HClO_4 \longrightarrow HCH_3COO + ClO_4^-$$

Из этого следует, что амид калия KNH_2 в жидком аммиаке и ацетат калия KCH_3COO в безводной уксусной кислоте можно считать такими же сильными основаниями, как KOH в водном растворе.

Реакции нейтрализации, протекающие в различных растворителях,

нередко сопровождаются получением молекул самого растворителя. В водном растворе реакция нейтрализации сопровождается образованием воды:

$$\underset{\text{кислота}}{HCl} + \underset{\text{основание}}{KOH} \longrightarrow \underset{\text{соль}}{KCl} + \underset{\text{растворитель}}{H_2O}$$

В жидком аммиаке она сопровождается образованием аммиака:

$$\underset{\text{кислота}}{NH_4Cl} + \underset{\text{основание}}{KNH_2} \longrightarrow \underset{\text{соль}}{KCl} + \underset{\text{растворитель}}{2NH_3}$$

В безводной уксусной кислоте реакция нейтрализации дает уксусную кислоту:

$$\underset{\text{кислота}}{HClO_4} + \underset{\text{основание}}{KCH_3COO} \longrightarrow \underset{\text{соль}}{KClO_4} + \underset{\text{растворитель}}{CH_3COOK}$$

Из этого вытекает, что KNH_2 в жидком аммиаке и CH_3COOK в безводной уксусной кислоте нельзя считать солями, как нельзя считать солью гидроксид калия в водном растворе.

Вообще, по новым представлениям, *солями считают только те электролиты, которые не образуют ионов, общих с ионами растворителя.* Поэтому, например, хлорид аммония NH_4Cl, являющийся солью в водном растворе, нельзя считать солью в жидком аммиаке.

И наоборот, *химические соединения, образующие катионы или анионы, одинаковые с катионами и анионами растворителя, относят к кислотам или основаниям.* Например, выше было показано, что жидкий аммиак диссоциирует с образованием катионов NH_4^+ и анионов NH_2^-. Поэтому хлорид аммония NH_4Cl, дающий при диссоциации катионы аммония NH_4^+, считают кислотой в жидком аммиаке. Амид калия KNH_2, образующий при диссоциации анион NH_2^-, называют основанием.

Кислотами называют соединения, диссоциирующие с образованием катиона, соответствующего катиону растворителя.

Основаниями называют соединения, диссоциирующие с образованием аниона, соответствующего аниону растворителя.

Поведение каждого растворенного вещества в неводном растворе зависит прежде всего от его свойств. Известны соединения, которые в одной среде ведут себя как основания, а в другой — как кислоты.

Но, кроме того, поведение вещества в растворе зависит от свойств растворителя.

Амфипротные, т.е. *амфотерные*, растворители могут играть роль основания по отношению к кислоте и роль кислоты по отношению к основанию. Объясняется это тем, что молекулы амфипротных растворителей (H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH и др.) обладают свойством как отдавать свои протоны, так и присоединять чужие. Например, взаимодействуя с аммиаком NH_3, гидразином N_2H_4, метиламином CH_3NH_2, вода играет роль донора протона:

$$\underset{\text{акцептор протона}}{NH_3} + \underset{\text{донор протона}}{H_2O} \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Но при взаимодействии с кислотами (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH) вода ведет себя как акцептор протона:

$$\underset{\text{донор протона}}{HCl} + \underset{\text{акцептор протона}}{H_2O} \rightleftharpoons HCl \cdot H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Протогенные растворители — это вещества кислотного характера (HF, H_2SO_4, $HCOOH$, HCH_3COO). Молекулам их свойственно отдавать свои протоны

$$\underset{\text{донор протона}}{HF} + \underset{\text{акцептор протона}}{C_2H_5OH} \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + F^-$$

Протофильные растворители представляют собой вещества основного характера. У молекул протофильных растворителей (NH_3, N_2H_4 и т.п.) хорошо выражено свойство присоединять протоны.

Наконец, существуют *апротонные*, т.е. *индифферентные растворители*, такие, как бензол C_6H_6, тетрахлорид углерода CCl_4 и др. Молекулы этих нейтральных по характеру веществ не отдают и не присоединяют протоны, т.е. не обладают свойством диссоциировать. Поэтому и растворенные в них кислоты (или основания) не диссоциируют на ионы.

Не следует, однако, забывать об относительности деления растворителей на протофильные и протогенные. Например, в водном растворе уксусная кислота является донором протона:

$$\underset{\text{донор протона}}{HCH_3COO} + \underset{\text{акцептор протона}}{H_2O} \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Но в жидком фториде водорода она играет роль акцептора протона:

$$\underset{\text{акцептор протона}}{HCH_3COO} + \underset{\text{донор протона}}{HF} \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + F^-$$

Следовательно, поведение того или иного вещества в растворе определяется величиной его сродства к протону. Из двух взаимодействующих веществ кислотой является то, которое проявляет меньшее сродство к протону, т.е. менее прочно удерживает протон. Основанием считают вещество с большим сродством к протону.

Влияние различных растворителей на свойства растворенных электролитов используют при кислотно-основном титровании в неводных средах. Разработаны методы, позволяющие определять в неводных средах соли неорганических и органических кислот, анализировать их смеси, а также смеси солей с кислотами или основаниями. Разумеется, титрование в неводных растворах применяют для определения тех веществ, которые невозможно определять в водных растворах (гл. XVII, § 16).

Реакции обменного разложения между растворенным веществом и растворителем получили общее название *сольволиз*. Это более широкое понятие, чем гидролиз. Но в зависимости от растворителя применяют индивидуальные термины: аммонолиз — сольволиз в аммиаке, гидролиз — сольволиз в воде, алкоголиз — сольволиз в спиртах и т.п.

§ 4. СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

В водном растворе слабого электролита происходит не только диссоциация, т.е. процесс распада молекул на ионы, но и обратный процесс — ассоциация (моляризация), т.е. соединение ионов в молекулы. При этом по мере уменьшения числа недиссоциированных молекул электролита скорость ионизации уменьшается, а скорость моляризации возрастает. Это приводит к состоянию динамического равновесия, при котором относительное число недиссоциированных молекул и ионов остается постоянным и характеризуется степенью электролитической диссоциации.

Отношение числа молей, распавшихся на ионы, к общему числу молей растворенного электролита называют степенью электролитической диссоциации α:

$$\alpha = C_д / C_{общ}.$$

Если известно, что в 0,1 М растворе степень диссоциации уксусной кислоты $\alpha = 0{,}0132$, то это означает, что 0,0132 (или 1,32%) общего

количества растворенной уксусной кислоты продиссоциировало на ионы, а 0,9868 (или 98,68%) находится в виде недиссоциированных молекул. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации раствора. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается. Определяют ее экспериментально по электрической проводимости раствора, по повышению его точки кипения или другими способами.

В зависимости от степени диссоциации все электролиты подразделяют на три группы: сильные, слабые и средней силы. Сильными считают те электролиты, которые в 0,01 — 0,1 н. растворах диссоциируют на 30% и более. К ним можно отнести HCl, серную и азотную кислоты; щелочи NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$; большинство растворимых в воде солей. Слабые электролиты диссоциируют в растворах не более чем на 3%; среди них угольная, сероводородная, циановодородная, борная кислоты, NH_4OH, многие органические кислоты и основания. Степень диссоциации электролитов средней силы составляет от 3 до 30%. Такими электролитами являются ортофосфорная, сернистая, щавелевая кислоты, гидроксид магния, некоторые соли тяжелых металлов в растворах.

Поскольку аналитические испытания, выполняемые в растворах ("мокрым" путем), представляют собой реакции между ионами, степень диссоциации характеризует химическую активность электролитов. Например, хлороводородная кислота легко взаимодействует с металлическим цинком и быстро разлагает мрамор, тогда как с более слабой уксусной кислотой эти процессы протекают гораздо медленнее. Такие соли, как сульфид цинка, хромат бария, оксалат кальция, легко растворяются в хлороводородной, но нерастворимы в уксусной кислоте.

Согласно теории электролитической диссоциации носителем кислотных свойств является катион H^+, присутствующий в водных растворах всех кислот (в гидратированном состоянии). Следовательно, чем выше степень ионизации кислоты и чем выше ее концентрация, тем больше в растворе ионов водорода и тем сильнее она в химическом отношении. Сила щелочей также определяется степенью их диссоциации и концентрацией ионов OH^-, создаваемой ими в растворе.

Многопротонные кислоты, многокислотные основания диссоциируют по ступеням. Для каждой ступени можно вычислить степень диссоциации. Например, молекула ортофосфорной кислоты в водном растворе отщепляет сначала один катион водорода:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

Степень диссоциации ее по первой ступени составляет 26% в 0,1 М

растворе. Вторая и третья ступени диссоциации кислоты протекают по уравнениям:

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}, \quad HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{3-}$$

Однако для второй ступени степень диссоциации достигает только 0,11%, а для третьей — всего лишь 0,001%. Следовательно, преобладает первая ступень диссоциации. Анион $H_2PO_4^-$ ведет себя уже как более слабая, а ион HPO_4^{2-}— как очень слабая кислота.

§ 5. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Электролитическая диссоциация — обратимый процесс, приводящий к равновесию между недиссоциированными молекулами и ионами, поэтому к ней применим закон действующих масс. Ионизация слабого электролита протекает по схеме

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

Если обозначить равновесную концентрацию недиссоциированных молекул [AB], а концентрации ионов — соответственно $[A^+]$ и $[B^-]$, то константа равновесия примет вид

$$[A^+][B^-]/[AB] = K. \qquad (4)$$

Величину K называют *константой диссоциации электролита.* Она характеризует его склонность к ионизации. Чем больше величина K, тем сильнее диссоциирует слабый электролит и тем выше концентрация его ионов в растворе при равновесии. Величину константы диссоциации вычисляют, исходя из молярной концентрации раствора и степени ионизации слабого электролита (при постоянной температуре). Например, если известно, что в 0,1 М растворе уксусной кислоты CH_3COOH при 18°С степень ионизации равна 0,0132, то константу диссоциации находят путем следующих рассуждений. В 1 л 0,1 М раствора содержится 0,1 моль уксусной кислоты. Из них соответственно степени диссоциации распалось на ионы $0{,}1 \cdot 0{,}0132 = 0{,}00132$ моль. Остальная кислота находится в виде недиссоциированных молекул, что составляет $0{,}1 - 0{,}00132 = 0{,}09868$ моль.

Из уравнения диссоциации

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

видно, что каждый моль кислоты дает при ионизации 1 моль ионов водорода и 1 моль ионов кислотного остатка. Значит, при диссоциации 0,00132 моль уксусной кислоты в растворе будет по 0,00132 моль ионов H^+ и ионов CH_3COO^-. Тогда константа диссоциации кислоты

$$K = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[HCH_3COO]} = \frac{0{,}00132 \cdot 0{,}00132}{0{,}09868} = 0{,}0000177 = 1{,}77 \cdot 10^{-5}.$$

Между константой и степенью диссоциации слабого электролита существует взаимосвязь, которую можно выразить математически. Для этого обозначим молярную концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через c, а степень его диссоциации — α. Тогда концентрация каждого из образующихся ионов будет равна $c\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $c\,(1 - \alpha)$. Подставив эти обозначения в уравнение (4), получим

$$c\alpha \cdot c\alpha / c\,(1 - \alpha) = K, \quad \text{или} \quad K = \alpha^2 c/(1 - \alpha). \qquad (5)$$

Это уравнение — математическое выражение закона разбавления Оствальда, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

У достаточно слабых электролитов в не слишком разбавленных растворах степень диссоциации α очень мала, а величина $(1 - \alpha)$ близка к единице. Поэтому для них

$$c\alpha^2 \approx K \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{K/c}. \qquad (6)$$

Рассмотренные закономерности позволяют вычислять константы диссоциации слабых электролитов по степени их диссоциации, найденной экспериментально, и наоборот.

В табл. 1 приведены степени диссоциации уксусной кислоты в растворах различной молярной концентрации и ее константа диссоциации.

Таблица 1. Степень диссоциации уксусной кислоты и ее константа диссоциации

Концентрация раствора, моль/л	Степень диссоциации, α	Константа диссоциации $K \cdot 10^{-5}$
0,2	0,00954 (0,954%)	1,82
0,1	0,0136 (1,36%)	1,85
0,01	0,0419 (4,19%)	1,83
0,005	0,0585 (5,85%)	1,82

Из таблицы видно, что независимо от концентрации раствора константа диссоциации уксусной кислоты остается величиной постоянной (в пределах погрешности опыта). Постоянство константы диссоциации слабых электролитов подтверждает правильность представлений о наличии равновесия в растворах между недиссоциированными молекулами и ионами.

Константой диссоциации, как и степенью диссоциации, характеризуют силу кислот и оснований. Чем больше величина константы, тем сильнее электролит диссоциирован в растворе. Поскольку константа диссоциации не зависит от концентрации раствора, она лучше характеризует склонность электролита к распаду на ионы, чем степень диссоциации. Экспериментально доказано, что закон разбавления справедлив только для слабых электролитов.

В растворах многоосновных кислот, диссоциирующих по нескольким ступеням, устанавливается и несколько равновесий. Каждую такую степень характеризует своя константа диссоциации. Например, для первой ступени диссоциации сероводородной кислоты

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

константа диссоциации имеет значение

$$K_1 = [H^+][HS^-]/[H_2S] = 5{,}7 \cdot 10^{-7}.$$

Для второй ступени

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

константа диссоциации равна

$$K_2 = [H^+][S^{2-}]/[HS^-] = 1{,}2 \cdot 10^{-13}.$$

Используя константы диссоциации важнейших слабых электролитов (см. приложение IV), вычисляют степени их диссоциации.

Ранее было сказано (см. § 2), что по протолитической теории анионы относят к основаниям, поскольку они являются акцепторами протонов. Так, в растворах карбонатов щелочных металлов протолитическое взаимодействие протекает по схеме:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

По протолитической теории константу этого равновесия называют константой основной диссоциации карбонат-иона (по устаревшим представлениям называли константой гидролиза):

$$K_{CO_3^{2-}} = \frac{a_{HCO_3^-} \, a_{OH^-}}{a_{CO_3^{2-}}}.$$

Но протолитическое взаимодействие анионов многоосновных кислот идет ступенчато. Получившийся гидрокарбонат-ион HCO_3^-, также взаимодействует с водой:

$$HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

Константу $K_{HCO_3^{2-}}$ называют константой основной диссоциации гидрокарбонат-иона:

$$K_{HCO_3^-} = \frac{a_{H_2CO_3} \ a_{OH^-}}{a_{HCO_3^-}}.$$

Численно $K_{CO_3^{2-}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$, а $K_{HCO_3^-} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$, т.е. протолитическое взаимодействие по второй ступени происходит в гораздо меньшей степени, чем по первой, и при вычислениях второй ступенью пренебрегают.

§ 6. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В РАСТВОРАХ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ И ИОННАЯ СИЛА

Для слабых электролитов мы не учитывали действия электростатических сил между разноименно заряженными ионами. Это допустимо, так как концентрации ионов в растворах невелики и ионы находятся на больших расстояниях друг от друга. Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации ионов при небольших расстояниях между ними.

Теория сильных электролитов была предложена Дебаем и Гюккелем в 1923 г.; ее успешно развивали российские химики В.К. Семенченко, А.И. Бродский и др. Согласно этой теории, сильные электролиты, в противоположность слабым, полностью ионизированы в водных растворах. Поскольку пространственные решетки кристаллов большинства солей состоят не из молекул, а из ионов, очевидно, что молекулы должны отсутствовать в их растворах. Движение отдельного иона в растворе не свободно, так как он окружен как бы роем противоположно заряженных частиц, так называемой ионной атмосферой. Вследствие электростатических сил уменьшается скорость движения ионов в растворе и тем больше, чем меньше расстояния между ними, т.е. чем выше концентрация раствора.

Для сильных электролитов в отличие от слабых не используют констант диссоциации.

Для оценки способности ионов к химическим действиям в растворах сильных электролитов пользуются понятием активность, обозначаемой a.

Активностью иона называют эффективную или условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Между активность иона a и его действительной концентрацией c существует зависимость

$$a = fc, \qquad (7)$$

где f — коэффициент активности. Активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности. Следовательно,

$$f = a/c, \qquad (8)$$

коэффициент активности — это отношение активности иона к его общей концентрации.

В 0,1 М растворе HCl активность иона H^+ равна 0,0814. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как будто концентрация его составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности водорода

$$f = 0{,}0814/0{,}1 = 0{,}814.$$

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим действиям. Если $f < 1$, то это значит, что движение иона в растворе замедлено. Если же $f = 1$, то ион действует в растворе соответственно своей действительной концентрации. В этом случае $a = c$. Однако это наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества достаточно велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнение закона действующих масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Для недиссоциированных молекул $f = 1$. В растворах сильных электролитов молекулы практически отсутствуют. При хаотическом движении катионы и анионы сильных электролитов сближаются между собой и образуют так называемые "ионные пары", подобные молекулам, но концентрация их ничтожно мала.

Если диссоциацию электролита изобразить схемой

$$KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$$

то, используя понятие об активности, можно написать

$$K_a = \frac{a_{K^+} \, a_{A^-}}{a_{KA}} \qquad (9)$$

или с применением коэффициентов активности

$$K_a = \frac{[K^+]\,[A^-]}{[KA]} \frac{f_{K^+} \, f_{A^-}}{f_{KA}}. \qquad (10)$$

В этом случае K_a называют термодинамической константой.

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но, кроме того, от концентрации всех посторонних ионов, присутствующих в растворе. Мерой электростатического взаимодействия между ионами считают так называемую ионную силу раствора μ, которую вычисляют по формуле

$$\mu = 1/2(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + ... + c_n z_n^2), \qquad (11)$$

где c_1, c_2, c_3 и т.д. — концентрации различных ионов, а z_1, z_2, z_3 и т.д. заряды этих ионов.

Таким образом, *ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций ионов* (выраженных в моль/л) *на квадраты их зарядов*:

$$\mu = 1/2 \, \Sigma \, c_i z_i^2.$$

Для раствора, содержащего одновременно 0,01 моль $BaCl_2$ и 0,1 моль $NaNO_3$, ионная сила

$$\mu = 1/2([Ba^{2+}]\, 2^2 + 2[Cl^-]\, 1^2 + [Na^+]\, 1^2 + [NO_3^-]\, 1^2).$$

Считая, что $BaCl_2$ и $NaNO_3$ как сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело, можно найти значение μ:

$$\mu = 1/2(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}13.$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

Средние значения коэффициентов активности для ионов с различными величинами заряда представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. **Средние величины коэффициентов активности ионов**

Ионная сила раствора μ	Коэффициенты активности f ионов			
	однозарядных	двухзарядных	трехзарядных	четырехзарядных
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

В аналитической практике чаще всего имеют дело со смесью ионов, концентрации которых заранее не известны. В таких случаях использовать коэффициенты активности нельзя. Кроме того, когда не требуется особая точность, вместо активностей ионов оперируют их действительными концентрациями в растворах. При этом диссоциацию сильных электролитов считают полной.

В разбавленных растворах слабых электролитов, имеющих малые степени диссоциации, коэффициенты активности ионов близки к единице. Свойства этих растворов определяются общими концентрациями ионов. Однако и у слабых электролитов в присутствии сильных коэффициенты активности ионов меньше единицы, а поведение ионов характеризуется активностями.

§ 7. АВТОПРОТОЛИЗ. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ (pH и pOH)

Для диссоциации воды по схеме

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

константа равновесия может быть записана с учетом активности ионов

$$K = \frac{a_{H_3O^+}\, a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}},$$

или $Ka^2_{H_2O} = a_{H_3O^+}\, a_{OH^-}$.

Это характерно и для других амфипротных растворителей, например для метанола:

$$CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$$K = \frac{a_{CH_3OH_2^+}\ a_{CH_3O^-}}{a^2_{CH_3OH}},$$

или

$$Ka^2_{CH_3OH} = a_{CH_3OH_2^+}\ a_{CH_3O^-}.$$

Подобные процессы называют реакциями автопротолиза, а константы равновесия этих реакций — константами автопротолиза.

В общем виде для амфипротного растворителя HSolv реакция автопротолиза может быть представлена схемой:

$$HSolv + HSolv = H_2Solv^+ + Solv^-$$

В реакциях автопротолиза одна молекула амфипротного растворителя ведет себя как кислота, а другая — как основание. Следовательно, HSolv и $Solv^-$ или HSolv и H_2Solv^+ представляют собой сопряженную пару кислоты и основания. Константа автопротолиза представляет собой произведение активностей ионов лиония (H_2Solv^+) и лиата ($Solv^-$):

$$K_{HSolv} = a_{H_2Solv^+}\ a_{Solv^-}.$$

Применительно к протолитическому равновесию

$$HA + HSolv \rightleftharpoons H_2Solv^+ + A^-$$

константу K_{HA} называют *константой кислотности*:

$$K_{HA} = \frac{a_{H_2Solv^+}\ a_{A^-}}{a_{HA}}.$$

В случае протолитического равновесия

$$B + HSolv \rightleftharpoons BH^+ + Solv^-$$

константу K_B называют *константой основности*

$$K_B = \frac{a_{BH^+}\ a_{Solv^-}}{a_B}.$$

Для простоты рассуждений гидратированный ион водорода обозначают символом H^+, а не H_3O^+ и схему диссоциации воды записывают упрощенно:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Вычисленная по электрической проводимости концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов в воде оказалась равна 10^{-7} моль/л при 22°С.

Поскольку электролитическая диссоциация обратима, к ней применим закон действующих масс. Поэтому для диссоциации воды можно написать

$$[H^+][OH^-]/[H_2O] = K$$

Преобразуя это уравнение, получаем

$$[H^+][OH^-] = [H_2O]\ K$$

Но степень диссоциации воды очень мала, и концентрацию ее недиссоциированных молекул в любом разбавленном водном растворе можно считать величиной постоянной. Таким образом, в правой части уравнения находятся две постоянные величины: $[H_2O]$ — концентрация недиссоциированных молекул воды и K — константа диссоциации. Но произведение двух постоянных величин есть также величина постоянная. Поэтому, заменив $[H_2O]K$ новой константой, получим

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}. \qquad (12)$$

Следовательно, как бы ни изменялись концентрации ионов H^+ и OH^- в воде или в разбавленном водном растворе, произведение их остается величиной практически постоянной. Эту величину называют *ионным произведением воды*.

Числовое значение этой константы нетрудно найти, подставив в уравнение значения концентраций водородных и гидроксид-ионов в воде:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Реакцию того или иного раствора принято характеризовать концентрацией водородных ионов, так как концентрацию ионов OH^- легко вычислить, исходя из ионного произведения воды. Допустим, что к чистой воде прибавили кислоту и концентрация ионов H^+ достигла 10^{-3} моль/л. Тогда концентрация ионов OH^- в растворе

$$[OH^-] = K_{H_2O}/[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, как кислотность, так и щелочность раствора можно количественно характеризовать концентрацией водородных ионов.

В нейтральных растворах концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов. В кислых растворах концентрация ионов H^+ больше, а в щелочных — меньше 10^{-7}.

нейтральный раствор $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л

кислый раствор $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л

щелочной раствор $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л

Обычно на практике среду раствора характеризуют не концентрацией водородных ионов, а так называемым *водородным показателем* pH. Он представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+]. \qquad (13)$$

Например, если концентрация водородных ионов $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то pH 5; если $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л, то pH 9.

Очевидно, в нейтральных растворах pH 7, в кислых pH < 7, а в щелочных pH > 7. Все это можно наглядно изобразить схемой:



Количество гидроксид-ионов иногда также выражают в виде десятичного логарифма их концентрации, взятого с обратным знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-]. \qquad (14)$$

Логарифмируя уравнение ионного произведения воды $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ и меняя знаки, получают выражение

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = \lg K_{H_2O} = 14 \text{ или } pH + pOH = 14, \qquad (15)$$

т.е. сумма водородного и гидроксидного показателей для любого водного раствора есть величина постоянная.

Из этого следует, что pH = 14 — pOH или pOH = 14 — pH.

Зная величину pH или pOH, вычисляют концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов в растворах.

Пример 1. Вычислить $[H^+]$ в растворе, если pH 6,7.

Решение. Поскольку pH 6,7, следовательно, $-\lg[H^+] = 6,7$, а $\lg[H^+] = -6,7 = \bar{7},3$. Отсюда $[H^+] = 2 \cdot 10^{-7}$.

Пример 2. В растворе $pOH = 4,34$. Вычислить $[H^+]$ и $[OH^-]$.

Решение. Сначала находят водородный показатель $pH = 14 - 4,34 = 9,66$.

Вычисляют $[H^+]$, как и в предыдущем примере: $\lg[H^+] = -9,66 = \overline{10},34$ или $[H^+] = 2,2 \cdot 10^{-10}$. Затем вычисляют $[OH^-]$. Если $pOH = 4,34$, то $\lg[OH^-] = -4,34 = \bar{5},66$. Отсюда $[OH^-] = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

В химически чистой воде равновесные концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов очень малы, составляют лишь 10^{-7} моль/л, а коэффициенты активности их равны единице: $f_{H^+} = f_{OH^-} = 1$. Поэтому активности ионов водорода и гидроксид-ионов равны их общим концентрациям:

$$a_{H^+} = [H^+] \text{ и } a_{OH^-} = [OH^-],$$

а произведение активностей ионов равно произведению концентраций:

$$a_{H^+} a_{OH^-} = [H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}.$$

Для растворов слабых электролитов допустимо вычислять величины pH и pOH без учета активностей ионов, поскольку ионная сила в таких растворах невелика и коэффициенты активности ионов близки к единице. Для слабых кислот и оснований величины pH и pOH с незначительной ошибкой находят из уравнений

$$K_{HA} = [H^+][A^-]/[HA] \text{ или } K_{MeOH} = [Me^+][OH^-]/[MeOH],$$

решая эти уравнения относительно концентрации водородных или гидроксид-ионов и принимая, что действительная концентрация слабой кислоты [HA] или слабого основания [MeOH] равна их концентрации.

В водных растворах сильных электролитов (кислот и щелочей) ионная сила больше нуля, а коэффициент активности иона водорода не равен единице. В этих случаях упрощенное определение pH приводит к отклонениям от действительных величин, так как в присутствии посторонних ионов истинная константа диссоциации воды не равна константе диссоциации, вычисленной по молярным концентрациям.

Вычисляя pH с учетом коэффициента активности, находят ионную силу раствора, по табл. 2 — средний коэффициент активности, узнают величину активности водородного иона:

$$a_{H^+} = f_{H^+}[H^+]. \quad (16)$$

Затем вычисляют истинное значение водородного показателя по уравнению

$$pa_{H^+} = \lg a_{H^+}. \qquad (17)$$

Разумеется, все это относится только к тем случаям, когда состав исследуемого раствора известен (иначе нельзя найти его ионную силу и рассчитать коэффициент активности).

§ 8. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ И pH В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ в растворе одноосновной сильной кислоты. Одноосновные сильные кислоты (хлороводородная, азотная, хлорная и др.) диссоциируют практически полностью по схеме

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

В их растворах концентрация водородных ионов равна концентрации кислоты:

$$[H^+] \approx c_к, \qquad (18)$$

где $c_к$ — концентрация кислоты (моль/л).

Пример 4. Вычислить H^+ и pH 0,05 н. HCl.

Решение. Поскольку $[H^+] \approx c_к$, а $c_к = 0{,}05$ моль/л, концентрация водородных ионов $[H^+] = 0{,}05$, или $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Тогда

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(\lg 5 - 2) = -\lg 5 + 2.$$

Но $\lg 5 = 0{,}70$. Следовательно, $pH = 2 - 0{,}7 = 1{,}3$.

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ в растворе одноосновной слабой кислоты. Для слабой одноосновной кислоты, диссоциирующей по схеме

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

константа диссоциации

$$K_к = [H^+][A^-]/[HA]. \qquad (19)$$

Если обозначить концентрацию диссоциированных молекул кислоты через x, то $[H^+] = [A^-] = x$, а концентрация недиссоциированных молекул $[HA] = c_К - x$.

Поскольку концентрация диссоциированных молекул x в растворе слабой кислоты весьма незначительна по сравнению с ее общей концентрацией, принимают, что $c_К - x = c_К$. Подставляя эти обозначения в уравнение (19), получаем

$$K_К = x^2/c_К, \text{ откуда } x = \sqrt{K_К c_К} \text{ или } [H^+] = \sqrt{K_К c_К}. \quad (20)$$

Пример. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,2 н. уксусной кислоты.

Решение. Из приложения IV видно, что $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Тогда

$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH}\, c_{CH_3COOH}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}2 = \sqrt{0{,}36 \cdot 10^{-5}} = $$
$$= 1{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, $pH = 3 - \lg 1{,}9 = 3 - 0{,}28 = 2{,}72$.

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ в растворе слабой многоосновной кислоты. Поскольку двухосновные (и многоосновные) кислоты диссоциируют в несколько ступеней:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-; \quad HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$$

каждой из них отвечает своя константа диссоциации:

$$K_1 = [H^+][HA^-]/[H_2A]; \quad K_2 = [H^+][A^{2-}]/[HA^-]. \quad (21)$$

Двухосновные кислоты (сероводородная, угольная) имеют первую K_1 и вторую K_2 константы диссоциации (см. приложение IV). Вычисляя $[H^+]$ в растворе слабой многоосновной кислоты, учитывают только первую ступень диссоциации (если K_1 превышает K_2 более чем в 1000 раз). Это упрощает ход рассуждений.

Пример. Вычислить $[H^+]$ в 0,025 М растворе сероводородной кислоты.

Решение. Для сероводородной кислоты (см. приложение IV) $K_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$, а $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$. Следовательно, почти все ионы водорода получаются в результате диссоциации H_2S по первой ступени:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

а уравнение константы диссоциации имеет вид

$$K_{H_2S} = [H^+][HS^-]/[H_2S].$$

Если обозначить $[H^+] = [HS^-] = x$, то получим

$$K_{H_2S} = x^2/0{,}025.$$

Откуда

$$x = \sqrt{5{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}025} = \sqrt{14{,}25 \cdot 10^{-10}} = 3{,}77 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Вычисление концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$ и pOH в растворах оснований. Эти вычисления аналогичны вычислению $[H^+]$ и pH в растворах кислот. Основание обозначают MeOH, концентрацию его — c_0 и константу диссоциации — K_0.

В растворах сильных оснований (щелочей) $[OH^-] = c_0$.

Пример. Вычислить $[OH^-]$ и pOH для 0,05 н. NaOH.

Решение. Сначала вычисляют концентрацию гидроксид-ионов:

$$[OH^-] = c_{NaOH} = 0{,}05 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Затем находят гидроксидный показатель:

$$pOH = 2 - \lg 5 = 2 - 0{,}70 = 1{,}30.$$

Можно вычислить также водородный показатель раствора:

$$pH = 14 - 1{,}3 = 12{,}7.$$

Концентрацию гидроксид-ионов в водном растворе слабого основания, образованного однозарядным катионом Me^+, вычисляют по уравнению

$$[OH^-] = \sqrt{K_0\, c_0}. \qquad (22)$$

§ 9. ИЗМЕРЕНИЕ pH РАСТВОРА В ХОДЕ АНАЛИЗА

Величины pH растворов учитывают при выполнении операций осаждения ионов и растворения осадков. Качественно реакцию раствора определяют при помощи *индикаторов*, т.е. специальных реактивов, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов.

Для приблизительного определения pH среды в ходе качественного анализа чаще всего пользуются следующими индикаторами: метиловым оранжевым, метиловым красным, лакмусом, феноловым красным, фенолфталеином и некоторыми другими. К отдельным пробам испытуемого раствора добавляют по 1—2 капли раствора каждого индикатора. Разумеется, необходимо знать, какую окраску имеет тот или иной индикатор в зависимости от pH среды. Так, метиловый оранжевый имеет желтую окраску при $pH > 4{,}4$ и красную при $pH < 3{,}1$. У мети-

лового красного розовая окраска наблюдается при $pH < 4,4$, а желтая — при $pH > 6,2$. Лакмус (или лакмусовая бумажка) краснеет в кислой среде при $pH \leqslant 5$, а синеет в щелочной среде ($pH \geqslant 8$). Для фенолфталеина малиновая окраска характерна в щелочной среде (при $pH > 10$); начиная от pH 8,2 и меньше он бесцветен.

По действию испытуемого раствора на эти индикаторы устанавливают приблизительную величину pH среды. В большинстве случаев для качественной характеристики ее бывает достаточно. Величину pH испытуемого раствора определяют с помощью так называемых универсальных индикаторов. Универсальный (или комбинированный) индикатор — это смесь нескольких простых индикаторов, которая дает как бы гамму окрасок в определенном интервале значений pH.

Широко распространенный универсальный индикатор ЗИВ-1 — сухая смесь пяти индикаторов: диметиламиноазобензола, бромтимолового синего, метилового красного, фенолфталеина и тимолфталеина. Каждая ампула универсального индикатора содержит обычно 0,16 г смеси, которую растворяют в 100 мл 80%-ного этанола. В зависимости от pH раствора универсальный индикатор приобретает окраску:

pH	Окраска раствора
2,0 (или ниже)	Красно-розовая
3,0	Красно-оранжевая
4,0	Оранжевая
5,0	Желто-оранжевая
6,0	Лимонно-желтая
7,0	Желто-зеленая
8,0	Зеленая
9,0	Сине-зеленая
10,0 (или больше)	Фиолетовая

Для определения pH растворов широко применяют индикаторную бумагу: "Рижская", "Рифан", "Мультифан" и др., которая представляет собой обычную фильтровальную бумагу, пропитанную раствором того или иного универсального индикатора. Например, универсальная индикаторная бумага "Рижская" предназначена для определения pH в интервале от 1 до 10. К каждой пачке индикаторной бумаги обычно прилагается цветная шкала, показывающая окраску бумаги при различных значениях pH.

Все методы определения pH, основанные на применении реактивов, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов, называются *колориметрическими.* Они просты и удобны для приблизительного определения pH. Для более точного и быстрого

определения pH в лабораториях используют потенциометрический метод. Особенно удобны для этих целей лабораторные pH-метры (гл. XXXI, § 2).

§ 10. ДЕЙСТВИЕ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Степень электролитической диссоциации вещества зависит не только от его концентрации в растворе, но и от добавления в раствор других электролитов. Степень диссоциации слабого электролита понижают, добавляя в раствор сильный электролит, содержащий одноименный (т.е. общий) ион с первым электролитом. Влияние одноименного иона объясняется с точки зрения закона действующих масс. Рассмотрим равновесие в растворе аммиака:

$$NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Поскольку диссоциация обратима, по закону действующих масс можно написать

$$[NH_4^+][OH^-]/[NH_3] = K.$$

Если к раствору аммиака прилить сильный электролит, содержащий одноименные ионы, например хлорид аммония, то концентрация катионов NH_4^+ повысится во много раз. Вследствие этого числитель уравнения возрастет и величина дроби станет больше константы диссоциации. Нарушенное таким образом равновесие будет восстанавливаться в результате соединения ионов NH_4^+ и OH^- в недиссоциированные молекулы NH_4OH.

Следовательно, *степень диссоциации слабого электролита понижается при введении в раствор какого-нибудь сильного электролита с одноименным ионом.*

В рассмотренном случае концентрация ионов OH^- понизится и раствор аммиака в присутствии NH_4Cl будет вести себя как еще более слабое основание. В этом можно убедиться на простом опыте. Если к раствору аммиака прибавить каплю фенолфталеина, то индикатор окрасится в малиновый цвет. Но если в таком же объеме раствора аммиака растворить немного сухой соли аммония, например NH_4Cl, а затем прибавить каплю фенолфталеина, окрашивание будет менее интенсивным. Следовательно, во втором растворе концентрация ионов OH^- ниже, чем в первом. Для понижения концентрации ионов H^+ в растворе уксусной кислоты достаточно прибавить к нему немного соли

этой кислоты, например ацетата натрия или калия, содержащей одноименный ион CH_3COO^-.

Для выполнения аналитических операций, в частности реакций осаждения, иногда необходимо поддерживать в исследуемом растворе определенную, приблизительно постоянную концентрацию водородных ионов, которая не должна изменяться при хранении, разбавлении раствора, добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щелочи.

Свойство некоторых растворов сохранять практически постоянную концентрацию ионов H^+ при разведении и добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи называют *буферным действием*.

Растворы, pH которых почти не изменяется от прибавления небольших объемов сильных кислот или щелочей, а также от разбавления, называют ***буферными растворами*** или ***буферными смесями***. Они представляют собой смеси электролитов, содержащие одноименные ионы. Например, ацетатный буферный раствор — это смесь уксусной кислоты HCH_3COO и ацетата натрия $NaCH_3COO$, аммонийный буферный раствор — смесь NH_4OH и NH_4Cl.

Если к ацетатному буферному раствору прибавить немного NaOH, то последний нейтрализуется избытком уксусной кислоты. Ионы OH^- соединяются при этом с катионами водорода уксусной кислоты и образуют почти недиссоциирующую воду. Вместо израсходованных ионов H^+ уксусная кислота, диссоциируя, дает новые. В результате pH раствора изменяется незначительно. Когда к ацетатному буферному раствору прибавляют сильную кислоту, процесс идет иначе.

В этом случае анионы CH_3COO^-, соединяясь с ионами H^+ сильной кислоты, образуют молекулы слабо диссоциирующей уксусной кислоты. К тому же диссоциация ее подавляется одноименными ионами CH_3COO^-, присутствующими в растворе. Таким образом, сильная кислота заменяется слабой уксусной и концентрация ионов H^+ изменяется мало. Не происходит заметного изменения pH и при разбавлении ацетатного буферного раствора водой, так как уменьшение концентрации ионов H^+, связанное с разбавлением, компенсируется увеличением степени диссоциации уксусной кислоты.

При добавлении щелочи к аммонийному буферному раствору концентрация ионов OH^- должна сильно увеличиться. Однако, поскольку аммонийный буферный раствор содержит большое число катионов NH_4^+, образуемых хорошо диссоциирующим хлоридом аммония, эти катионы связывают ионы OH^- с образованием малодис-

социирующих молекул NH_4OH. Таким образом, концентрация ионов OH^- в растворе не увеличивается и величина pH остается практически неизменной.

При взаимодействии компонентов аммонийного буферного раствора с сильной кислотой ионы H^+ соединяются с ионами OH^- гидроксида аммония и образуют малодиссоциирующие молекулы воды. Расход ионов OH^- возмещается диссоциацией NH_4OH и pH раствора почти не изменяется. Следовательно, от добавления к аммонийному буферному раствору небольших количеств щелочи или сильной кислоты pH раствора не изменяется сильно.

При введении в различные буферные растворы равных количеств кислоты или щелочи концентрация ионов H^+ в них изменяется неодинаково, так как эти растворы обладают разным буферным действием.

Добавление к буферному раствору значительных количеств сильной кислоты или щелочи вызывает уже заметное изменение pH. Например, по мере прибавления HCl к 1 н. ацетатной буферной смеси величина pH изменяется следующим образом:

Прибавлено HCl, моль/л ...	-	0,02	0,05	0,08	0,10	0,20
pH раствора	4,7	4,5	4,2	3,8	2,7	1,0

От добавления NaOH к 1 н. ацетатному буферному раствору pH повышается:

Прибавлено NaOH, моль/л...	-	0,02	0,05	0,08	0,10	0,20
pH раствора	4,7	4,9	5,2	5,7	9,0	13,0

Из цифровых данных видно, что ацетатная смесь оказывает буферное действие только до тех пор, пока концентрация прибавленной кислоты или щелочи не превысит приблизительно 0,08 моль/л.

Количество молей сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет его pH на единицу, характеризует *буферную емкость раствора*.

В анализе используют буферные растворы различного состава (табл. 3).

Таблица 3. **Буферные растворы, применяемые в анализе**

Буферная смесь	Состав смеси (при молярном соотношении 1:1)	pH
Формиатная	Муравьиная кислота и формиат натрия	3,7
Бензоатная	Бензойная кислота и бензоат аммония	4,2
Ацетатная	Уксусная кислота и ацетат натрия	4,7
Фосфатная	Однозамещенный и двухзамещенный фосфаты натрия	6,8
Аммонийная	Гидроксид аммония и хлорид аммония	9,3

Буферным действием обладают также смеси кислых солей с различной замещенностью водорода металлом. Например, в буферной смеси дигидрофосфата и гидрофосфата натрия первая соль играет роль слабой кислоты, а вторая — роль ее соли. Фосфатный буферный раствор ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$) поддерживает pH 6,8 (табл. 3).

Варьируя концентрацию слабой кислоты и ее соли, удается получить буферные растворы с заданными величинами pH.

В животных и растительных организмах также действуют сложные буферные системы, поддерживающие постоянными pH крови, лимфы и других жидкостей. Буферными свойствами обладает и почва, которой свойственно противодействовать внешним факторам, изменяющим pH почвенного раствора, например при введении в почву кислот или оснований.

При вычислении pH буферного раствора рассуждают так. Имеется смесь слабой кислоты и ее соли, концентрации их в растворе известны, константа диссоциации кислоты является величиной постоянной:

$$K_{HA} = [H^+][A^-]/[HA],$$

но в буферном растворе слабая кислота образует очень немного анионов A^-. Зато соль слабой кислоты обычно является сильным электролитом. Поэтому можно принять, что анионы A^- образуются в буферном растворе только за счет диссоциации соли, а концентрация анионов равна общей концентрации соли

$$[A^-] = c_C.$$

Но поскольку диссоциация слабой кислоты невелика и к тому же подавляется присутствием одноименных ионов соли, можно допустить, что концентрация недиссоцированных молекул кислоты равна ее общей концентрации:

$$[HA] = c_K.$$

Подставляя эти обозначения в уравнение (19), получаем

$$K_K = [H^+][A^-]/[HA] = [H^+]c_C/c_K, \text{ или } [H^+] = K_K\,(c_K/c_C). \qquad (23)$$

Чтобы перейти от концентрации ионов H^+ к pH, необходимо прологарифмировать это уравнение и переменить знаки на обратные:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_K - \lg c_K + \lg c_C.$$

Учитывая, что $-\lg[H^+]$ есть pH раствора, а отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты называют ее *силовым показателем* (pK), получаем выражение для вычисления pH буферных смесей:

$$pH = pK_K - \lg(c_K/c_C). \qquad (24)$$

Пример 1. Вычислить pH смеси 0,1 н. раствора уксусной кислоты с 0,1 н. раствором ацетата натрия, если $pK_к = 4,76$.

Решение. pH буферной смеси рассчитывают по формуле (24):

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

Когда концентрации свободной кислоты и ее соли в буферном растворе равны $c_к = c_с$, можно считать, что $[H^+] = K_к$.

Например, для смеси равных молярных концентраций уксусной кислоты и ацетата натрия $[H^+] = K_{HCH_3COO} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Соответственно pH = 4,75.

Аналогично рассуждают при вычислении pH буферных смесей, состоящих из слабых оснований и их солей. В этом случае применяют уравнение

$$pOH = pK_0 - \lg (c_0/c_к). \qquad (25)$$

Учитывая, что pH = pOH = 14, можно написать

$$pH = 14 - pOH - 14 - pK_0 + \lg (c_0/c_c).$$

Пример 2. Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl, если константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Сначала вычисляют силовой показатель pK основания:

$$pK_0 = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = -(0,25 - 5) = 4,75.$$

Далее $pH = 14 - pK_0 + \lg (c_0/c_к) = 14 - 4,75 + \lg (0,1/0,1) = 9,25$.

§ 11. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз вообще рассматривается как один из видов сольволиза (гл. I, § 3).

Гидролизом солей называют взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита (кислоты или основания).

Поскольку при этом ионы соли взаимодействуют с ионами H^+ или OH^- воды, гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Это происходит, когда равновесие диссоциации воды смещается в результате получения малодиссоциирующих электролитов или ионов. В том случае, если соль образована сильным основанием и сильной кислотой,

например $NaCl$, K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$ и др., то гидролиз не происходит и pH раствора равен 7.

Гидролиз солей многоосновных кислот или многокислотных оснований происходит по ступеням. Известны три типичных случая гидролиза солей.

1. **Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой** (например, Na_2CO_3, KCN, CH_3COONa), называют гидролизом по аниону, поскольку только анионы этих солей связывают протоны, образуя слабые электролиты.

Так, первая ступень гидролиза карбоната натрия в сокращенной ионной форме имеет вид

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

в полной ионной форме

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^- + Na^+ + OH^-$$

в молекулярной форме

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

В данном случае анионы CO_3^{2-} взаимодействуют с протонами воды, при этом получаются анионы HCO_3^-, смещается равновесие диссоциации воды, в растворе накапливаются анионы OH^-. Поэтому раствор Na_2CO_3 приобретает щелочную реакцию ($pH > 7$).

Вторую ступень гидролиза можно изобразить одним из следующих уравнений:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

$$Na^+ + HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + Na^+ + OH^-$$

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + NaOH$$

Образуется слабая угольная кислота, накапливаются ионы OH^- ($pH > 7$).

Однако вторая ступень гидролиза солей всегда выражена слабее, гидролиз протекает главным образом по первой ступени.

2. **Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой** (например, NH_4Cl, $CuSO_4$, $ZnCl_2$), называют гидролизом по катиону, так как только катионы этих солей связывают OH^--ионы воды, образуя малодиссоциирующие основания. При этом, если соль образована многокислотным основанием, гидролиз протекает по ступеням.

Первую ступень гидролиза хлорида цинка изображают в сокращенной ионной форме

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$$

в полной ионной форме

$$Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$$

или в молекулярной форме

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons ZnOHCl + HCl$$

Из ионного уравнения видно, что катионы цинка связывают OH–ионы воды с образованием малодиссоциирующих катионов $ZnOH^+$, равновесие диссоциации воды смещается, в растворе накапливаются катионы H^+ (pH < 7).

По второй ступени гидролизуется гидроксохлорид цинка

$$ZnOH^+ + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H^+$$
$$ZnOH^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H^+ + Cl^-$$

или

$$ZnOHCl + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + HCl$$

Вследствие накопления катионов H^+ раствор имеет кислую реакцию.

3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой (например, CH_3COONH_4, $Mg(CN)_2$, $(NH_4)_2S$, Al_2S_3), происходит по катиону и аниону. Среди продуктов гидролиза этих солей появляются слабые кислоты и слабые основания, так как одновременно связываются катионы H^+ и анионы OH^- воды.

Например, уравнение гидролиза ацетата аммония записывают так:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$$

или в молекулярной форме

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$$

Большинство солей этого типа полностью разлагается водой, т.е. происходит их необратимый (полный) гидролиз:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Поэтому сульфид алюминия не существует в водном растворе.

Количественно гидролиз характеризуют *степенью гидролиза* солей, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе ($h_{гидр}$ выражают в процентах):

$$h_{гидр} = (c_{гидр}/c_{общ})100,$$

где $c_{гидр}$ — число молей гидролизованной соли; $c_{общ}$ — общее число молей растворенной соли.

Степень гидролиза солей тем выше, чем слабее кислота или основание, образующие эту соль. Например, в 0,1 М растворах степень гидролиза сульфида аммония (100%) гораздо выше, чем карбоната аммония (86%). Объясняется это тем, что константа диссоциации сероводородной кислоты ($K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$) значительно меньше константы диссоциации угольной кислоты ($K_2 = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$). Степень гидролиза и pH растворов наиболее распространенных солей приведены в приложении X.

Кроме того, процесс гидролиза солей характеризуют константой гидролиза $K_{гидр}$, представляющий собой константу равновесия гидролитической реакции.

Выведем уравнение константы гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например цианида калия

$$KCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + KOH \quad \text{или} \quad CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Уравнение константы равновесия этой реакции имеет вид

$$\frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-][H_2O]} = K \quad \text{или} \quad \frac{[OH^-]\,[HCN]}{[CN^-]} = K\,[H_2O]$$

Концентрацию воды в растворе можно считать постоянной; тогда произведение двух постоянных в правой части уравнения допустимо заменить одной новой — константой гидролиза:

$$\frac{[OH^-]\,[HCN]}{[CN^-]} = K\,[H_2O] = K_{гидр}.$$

Числовое значение константы гидролиза получают, исходя из ионного произведения воды K_{H_2O} и константы диссоциации циановодородной кислоты K_{HCN}. Уравнение ионного произведения воды

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

преобразуют к виду

$$[OH^-] = K_{H_2O}/[H^+]$$

и подставляют в уравнение константы гидролиза

$$\frac{K_{H_2O}\,[HCN]}{[H^+][CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = K_{гидр}.$$

Или в общем случае для соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой,

$$K_{\text{гидр}} = K_{H_2O}/K_{\text{к}},$$

где $K_{\text{к}}$ — константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе.

Константа гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты, получающейся в процессе гидролиза.

Пример 1. Вычислите константу гидролиза цианида калия в растворе.

Решение. Константа диссоциации цианистоводородной кислоты $K_{HCN} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$. Следовательно,

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = \frac{10^{-14}}{7{,}2 \cdot 10^{-10}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

Константы гидролиза солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, вычисляют по уравнению

$$K_{\text{гидр}} = K_{H_2O}/K_{\text{о}},$$

где $K_{\text{о}}$ — константа диссоциации слабого основания, получающегося при гидролизе соли.

Следовательно, константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого основания, получающегося в процессе гидролиза.

Пример 2. Вычислите константу гидролиза хлорида аммония (гидролизующегося с образованием гидроксида аммония).

Решение. Из приложения IV видно, что константа диссоциации гидроксида аммония $K_{NH_4OH} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$. Следовательно,

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{10^{-14}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}.$$

Константы гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, вычисляют по уравнению

$$K_{\text{гидр}} = K_{H_2O}/(K_{\text{о}}K_{\text{к}}),$$

где $K_о$ и $K_к$ — соответственно константы диссоциации слабого основания и слабой кислоты, образующихся в результате гидролиза соли.

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, представляет собой отношение ионного произведения воды к произведению констант диссоциации слабого основания и слабой кислоты, получающихся в процессе гидролиза.

Пример 3. Вычислите константу гидролиза ацетата аммония (гидролизующегося с образованием уксусной кислоты и гидроксида аммония).

Решение. По приложению IV $K_{HCH_3COO} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ и $K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$. Поэтому $K_{гидр} = K_{H_2O}/(K_{NH_4OH}\ K_{HCH_3COO}) = 10^{-14}/(1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}) \approx 3 \cdot 10^{-5}$.

Между степенью гидролиза и константой гидролиза существует взаимосвязь, выражаемая приближенной формулой. Например, для слабо гидролизующейся соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, такое уравнение имеет вид

$$h_{гидр} = \sqrt{K_{гидр}} = \sqrt{K_{H_2O}/(K_о K_к)}.$$

Следовательно, степень гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, пропорциональна корню квадратному из константы гидролиза.

Пример 4. Вычислите степень гидролиза ацетата аммония.

Решение. $K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, а $K_{HCH_3COO} = 1,86 \cdot 10^{-5}$. Следовательно,

$$h_{гидр} = \sqrt{K_{гидр}} = \sqrt{10^{-14}/(1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5})} \approx 5,3 \cdot 10^{-3}.$$

В массовых долях это составляет: $5,3 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 5,3 \cdot 10^{-1} = 0,53\%$.

Зная константу гидролиза, вычисляют pH гидролизующихся солей по специальным уравнениям. Например, pH растворов солей, образованных слабой одноосновной кислотой и слабым основанием, вычисляют по уравнению

$$pH = 7 + {}^1/_2\ pK_к - {}^1/_2\ pK_о.$$

Пример 5. Вычислите pH раствора ацетата аммония.

Решение. Зная константы диссоциации образующихся при гидролизе гидроксида аммония и уксусной кислоты, находим, что

$$pK_{CH_3COO} = -\lg 1,86 \cdot 10^{-5} = 4,73, \quad а \quad pK_{NH_4OH} = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

Тогда pH = 7 + 2,37 — 2,38 = 6,99.

Гидролиз рассматривается протолитической теорией как реакция между ионной кислотой или ионным основанием и молекулами воды. Например, ацетат-ион — акцептор протона — взаимодействует с водой как с кислотой:

$$\underset{\text{основание}_1}{CH_3COO^-} + \underset{\text{кислота}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{кислота}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{основание}_2}{OH^-}$$

Катион аммония NH_4^+ — донор протона — реагирует с водой как с основанием:

$$\underset{\text{кислота}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{основание}_1}{NH_3} + \underset{\text{кислота}_2}{H_3O^+}$$

По представлениям Брёнстеда, гидролиз не рассматривается как особый процесс в водных растворах, а считается обычной реакцией перехода протона от кислоты к основанию, так как вода может играть роль и кислоты, и основания (гл. I, § 2).

Исследование продуктов гидролиза показало, что в водных растворах солей присутствуют комплексные соединения. Взаимодействие между ионами, получающимися при гидролизе солей, ведет к возникновению комплексов. Гидролиз солей связан с изменениями гидратной оболочки иона. Например, гидролиз соли алюминия происходит по следующим стадиям. Первоначально соль диссоциирует на ионы:

$$AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3Cl^-$$

Катион алюминия гидратируется с получением аквакомплекса:

$$Al^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

Но внутри гидратной оболочки одна из молекул воды отщепляет протон, обусловливающий кислую среду раствора:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} = [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

а протон превращается в ион гидроксония:

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

В целом равновесие гидролиза изображают уравнением

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

т.е. гидратированные катионы алюминия связывают гидроксид-ионы воды, причем происходит перестройка внутренней сферы комплекса.

Однако этим изменение гидратированного иона не ограничивается. Образовавшийся ион отщепляет в раствор второй протон:

$$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H^{+}$$

Возможно также отщепление третьего протона:

$$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_3(OH)_3] + H^{+}$$

(который также гидролизуется с получением гидроксония). Но растворимость гидроксида алюминия мала и он выпадает в осадок

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3] = Al(OH)_3 \cdot xH_2O\downarrow + yH_2O$$

и равновесие сдвигается вправо.

Аналогично гидролизуются соли хрома (III), железа (III) и некоторых других металлов.

В аналитической практике гидролиз солей во многих случаях мешает выполнению аналитических реакций и его приходится подавлять.

Например, при осаждении катионов Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонатом аммония (гл. X, § 2) прибавляют NH_4OH для подавления гидролиза этого реагента:

$$(NH_4)_2NO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

При осаждении Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} действием сульфида аммония $(NH_4)_3S$ также необходимо добавлять NH_4OH для подавления гидролиза:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$$

Гидроксиды, образуемые этими катионами, являются слабыми основаниями и соли их сильно гидролизуются. К тому же наиболее распространены соли сильных кислот (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Растворы таких солей имеют кислую реакцию и поэтому их нейтрализуют перед осаждением катионов. Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами (например, H_2S, H_2CO_3 и др.), гидролизуются в такой степени, что практически в водных растворах не существуют. Например, хотя большинство катионов осаждается сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов, ионы Cr^{3+} и Al^{3+} осаждаются в виде гидроксидов $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Это происходит потому, что концентрация ионов OH^-, возникающая в растворе при гидролизе $(NH_4)_2S$, достаточна, чтобы произведения растворимости $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ были

превышены и гидроксиды выпали в осадок. У других катионов этого не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в результате какой-нибудь реакции, наоборот, усиливает гидролиз.

Гидролиз солей учитывают и при выполнении ряда других аналитических операций. Так, в ходе анализа смеси катионов Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+} (гл. IX, § 6) после выпаривания раствора удаляют осадок основного хлорида магния MgOHCl, образующийся в результате гидролиза соли магния:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgOHCl + HCl$$

Иногда ионы Al^{3+} и Fe^{3+} удаляют из раствора действием ацетата натрия $NaCH_3COO$. При этом в осадок выпадают не средние, а основные соли, также образующиеся в результате гидролиза:

$$Fe(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)(CH_3COO)_2 + HCH_3COO$$
$$Fe(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2CH_3COO + HCH_3COO$$

Таким образом, не всегда гидролиз солей препятствует выполнению аналитических операций. Нередко его используют для обнаружения или отделения ионов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называют степенью диссоциации электролита? Приведите примеры сильных и слабых электролитов.

2. Какая зависимость существует между константой и степенью диссоциации электролита? Выразите ее математически.

3. Что такое коэффициент активности иона и ионная сила раствора?

4. Вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,1 М растворе H_2S при 25°C (без учета второй ступени диссоциации кислоты).

Ответ: $[H^+] = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

5. В 1 л раствора содержится 2,5608 г уксусной кислоты. Вычислите концентрацию ионов H^+ и степень диссоциации кислоты (константа диссоциации HCH_3COO при 25°C равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

Ответ: $[H^+] = 0{,}0008$ моль/л, = 0,02 (2%).

6. Вычислите ионную силу: а) 0,03 М раствора $BaCl_2$; б) 0,01 М раствора HCl; в) раствора 0,1 М по HCl и 0,2 М по $CaCl_2$.

Ответ: а) 0,09; б) 0,1; в) 0,7.

7. Вычислите pH буферных смесей, содержащих: а) 0,01 М HCH_3COO и 0,01 М KCH_3COO; б) 0,01 М HCH_3COO и 0,05 М KCH_3COO; в) 0,5 М HCH_3COO и 0,01 М KCH_3COO.

Ответ: а) 4,73; б) 6,43; в) 3,03.

8. Чему равен pH раствора, содержащего 0,056 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl?

Ответ: pH 9,00.

9. Вычислите pH растворов, содержащих: а) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л H^+; б) 0,008 моль/л OH^-.

Ответ: а) 3,7; б) 11,9.

10. Чему равен pH: а) 0,005 М раствора HCl, б) 0,015 М раствора KOH?

Ответ: а) 2,30; б) 12,18.

11. Вычислите $[H^+]$ и pH раствора, содержащего в 1 л 0,06 моль уксусной кислоты и 0,02 моль ацетата натрия.

Ответ: $[H^+] = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 4,27.

12. Вычислите константы гидролиза следующих солей: а) хлорида аммония; б) цианида аммония.

Ответ: а) $5,6 \cdot 10^{-10}$; б) 0,78.

13. Что такое степень гидролиза и константа гидролиза солей?

14. Напишите уравнения гидролиза следующих солей: сульфата цинка, сульфата меди, карбоната аммония, хлорида железа (III). Покажите ступенчатый характер гидролиза.

15. Какие факторы усиливают гидролиз солей? Как сказывается на гидролизе сульфида аммония добавление к раствору гидроксида аммония?

ГЛАВА II

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексными называют соединения, в которых хотя бы одна ковалентная связь образована по донорно-акцепторному механизму. Способность образовать комплексные соединения наиболее сильно выражена у *d*-элементов больших периодов периодической системы. Естественно, при анализе их смесей комплексообразование должно играть важную роль (гл. XI, § 2).

Согласно координационной теории Вернера молекула комплексного соединения содержит центральный ион, несущий обычно положительный заряд и называемый *комплексообразователем*. Он удерживает

(координирует) в непосредственной близости некоторое число ионов с противоположным зарядом (или полярных молекул), называемых *лигандами* (или *аддендами*). Ион-комплексообразователь и лиганды составляют вместе так называемую внутреннюю *координационную сферу*.

Важнейшими лигандами считают нейтральные, но полярные молекулы (H_2O, NH_3, NO, CO и др.), а также многие анионы (Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, CN^-, OH^- $S_2O_3^{2-}$ и др.).

При этом лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называют монодентантными, а занимающие два, три и более мест — полидентантными. Например, диполи аммиака NH_3, молекулы метиламина CH_3NH_2, анионы NO_2^-, CN^- — монодентантные лиганды, а анионы CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ — бидентантные лиганды. Двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты

$$\begin{matrix} ^-OOCH_2C \\ HOOCH_2C \end{matrix} \!\!>\! \ddot{N}—CH_2—CH_2—\ddot{N} \!<\!\! \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COO^- \end{matrix}$$

может служить примером четырехдентантного лиганда.

Следовательно, дентантность определяется числом атомов в лиганде, которыми он связан с комплексообразователем. Остальные, более удаленные от комплексообразователя ионы образуют *внешнюю сферу*. В формулах комплексных соединений внутреннюю координационную сферу ограничивают квадратными скобками. Так, в молекуле гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{3+}, лигандами — ионы CN^-, во внешней сфере находятся катионы K^+. Ионы внешней сферы легко отщепляются при диссоциации комплексного соединения:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Поэтому говорят, что с комплексообразователем они связаны *ионогенно*. Лиганды удерживаются центральным ионом более прочно, образуя почти не диссоциирующий комплексный анион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ за счет связей ковалентного и донорно-акцепторного характера.

Число ионов или полярных молекул, координируемое комплексообразователем во внутренней сфере, называют *координационным числом*. У большинства комплексообразователей (Pt^{4+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{3+}, Zn^{2+} и др.) оно равно 6. Но в координационно ненасыщенных соединениях комплексообразователь может не проявлять макси-

мального координационного числа. Например, ион $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ является координационно насыщенным, а ион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ — координационно ненасыщенным по NH_3.

Заряд любого комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов простых ионов. Например, для $[Fe(CN)_6]^{3-}$ заряд находят так: (+3) + (−6) = −3. Если же лиганды — электронейтральные молекулы (NH_3, H_2O, NO, H_2O_2 и др.), то заряд комплексного иона равен заряду самого комплексообразователя. Так, заряд катиона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, содержащего в качестве лигандов четыре молекулы аммиака, равен заряду иона Cu^{2+}.

§ 2. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Комплексные соединения — неэлектролиты — не диссоциируют в водных растворах, например $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$ или $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Комплексные соединения — электролиты, диссоциируя в водных растворах, образуют комплексные ионы, например:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$K[Ag(CN)_2] \rightleftharpoons K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

При этом диссоциация протекает полностью и ионы сольватируются. Но получившиеся комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации, хотя и в незначительной степени:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$
$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

Применяя закон действующих масс к этим обратимым процессам, получают выражения для констант нестойкости $K_н$ комплексных ионов:

$$\frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = K_{н[Ag(NH_3)_2]^+} = 6{,}8\cdot10^{-8},$$

$$\frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = K_{н[Ag(CN)_2]^-} = 1{,}0\cdot10^{-21}.$$

Комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ имеет меньшее значение $K_н$ и, следовательно, он прочнее комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Однако принято характеризовать устойчивость (прочность) комплексных ионов константой устойчивости $K_{уст}$, т.е. величиной, обратной константе нестойкости: $K_{уст} = 1/K_н$.

Поэтому для реакции

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

константа устойчивости комплекса равна

$$K_{уст} = \frac{1}{K_н} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2} = \frac{1}{6{,}8\cdot 10^{-8}} = 1{,}5\cdot 10^7.$$

Для реакции

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

константа устойчивости комплекса равна

$$K_{уст} = \frac{1}{K_н} = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[Ag^+]\,[CN^-]^2} = \frac{1}{1\cdot 10^{-21}} = 1\cdot 10^{21}.$$

Очевидно, что комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ гораздо прочнее комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Диссоциация комплексного иона, как и его образование, — обратимые процессы и протекают ступенчато. Поэтому для каждой ступени можно определить константу устойчивости (K_1, K_2 и т.д.). Комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ имеет две константы устойчивости:

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+, \qquad K_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{[Ag^+]\,[NH_3]};$$

$$[Ag(NH_3)^+] + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+, \quad K_1 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}.$$

Общая константа устойчивости комплексного иона $K_{уст}$ равна произведению констант отдельных стадий комплексообразования: $K_{уст} = K_1K_2$. Следовательно, для комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$K_{уст} = K_1K_2 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+]\,[NH_3]^2} = 1{,}5\cdot 10^7.$$

Если необходимо понизить диссоциацию комплексного иона, то к раствору добавляют вещества с ионами, играющими роль лигандов в комплексе. Например, для подавления диссоциации комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ в раствор вводят цианиды натрия или калия. При этом увеличение в растворе концентрации одноименных ионов CN^- вызывает смещение равновесия диссоциации в сторону образования недиссоциированных комплексов $[Ag(CN)_2]^-$.

§ 3. ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексы и обмен ионов (или полярных молекул). Комплексные ионы при определенных условиях способны отщеплять лиганды. Например, комплексный катион $[FeSCN]^{2+}$ может отщеплять в водном растворе тиоцианат-ион:

$$[FeSCN]^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$$

Комплексный катион $[AgNH_3]^+$ отщепляет полярную молекулу аммиака:

$$[AgNH_3]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$$

Таким образом, комплексные ионы можно рассматривать как доноры ионов или полярных молекул. Последние присоединяются в растворах другими ионами или молекулами, играющими роль акцепторов. Поэтому реакции комплексообразования можно рассматривать как процессы обмена ионами или полярными молекулами между донором и акцептором. Поскольку при этом образуются новые донор и акцептор, можно изобразить происходящий процесс следующим уравнением:

$$\text{Донор}_1 + \text{Акцептор}_2 \rightleftharpoons \text{Акцептор}_1 + \text{Донор}_2$$

Например, при обмене тиоцианат-ионами возможны следующие процессы:

$$[Hg(SCN)_3]^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_2 + SCN^-$$

и далее

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [FeSCN]^{2+}$$

или суммарно

$$[Hg(SCN)_3]^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons [FeSCN]^{2+} + Hg(SCN)_2$$

В рассматриваемом случае комплекс $[Hg(SCN)_3]^-$ играет роль донора, а катион Fe^{3+} — роль акцептора SCN-ионов. И наоборот, образовавшийся комплексный катион $[FeSCN]^{2+}$ может в дальнейшем играть роль донора, а молекула $Hg(SCN)_2$ — роль акцептора тиоцианат-ионов.

Комплексы и осаждение. Нередко в ходе анализа необходимо разрушить комплексное соединение. Достигается это различными способами.

1. Ион-комплексообразователь связывают в малорастворимое соединение, произведение растворимости которого гораздо меньше, чем константа устойчивости комплексного иона. Общеизвестный пример $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{21}$, а $ПР_{Ag_2S} = 1,6 \cdot 10^{-49}$. Поэтому при действии на раствор комплексной соли сульфидом ион-комплексообразователь Ag^+ связывается в малорастворимый сульфид серебра, выпадающий в осадок:

$$2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-} = Ag_2S\downarrow + 4CN^-$$

Чем больше константа устойчивости комплексного иона и чем меньше произведение растворимости получающегося соединения, тем легче разрушается комплекс.

2. Образование более прочных комплексов при добавлении тех или иных реактивов. Например, цианиды разрушают $[Ag(NH_3)_2]Cl$ с образованием $Na[Ag(CN)_2]$:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

Разрушение аммиаката хлорида серебра обусловлено в этом случае тем, что $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 1,5 \cdot 10^7$, а $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{21}$, т.е. второй комплексный ион во много раз прочнее первого.

Аналогично аммиакат меди разрушается серной кислотой:

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2SO_4 = 2(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 + 2H_2O$$

так как комплексный ион $[NH_4]^+$ гораздо прочнее иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

3. При действии азотной кислоты на диаммиакат хлорида серебра ион-комплексообразователь Ag^+ не только связывается в малорастворимый хлорид $AgCl$, но и получается прочный комплексный ион NH_4^+:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Двойные соли, например $KAl(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$ и т.п., также считают комплексными соединениями, но с малоустойчивой внутренней сферой.

На комплексообразовании основаны весьма чувствительные и нередко селективные реакции обнаружения различных ионов. Например, ион Fe^{3+} можно обнаружить в виде берлинской лазури $Fe[Fe(CN)_6]^-$. Катион Co^{2+} образует комплексные соединения $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ и $Co[Hg(SCN)_4]$. Некоторые аналитические реакции основаны на образовании катионами комплексных соединений с органическими реагентами (гл. II, § 5).

Комплексы и разделение ионов. Комплексообразование имеет значение в анализе не только для обнаружения отдельных ионов, но и

для их *разделения*. Если на смесь катионов 3-й группы сероводородной классификации подействовать гидроксидом аммония в присутствии хлорида аммония, то осаждаются не все ионы. Поскольку хлорид аммония сильно подавляет диссоциацию NH_4OH, концентрация ионов OH^- в растворе оказывается достаточной, чтобы превысить произведения растворимости $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$, но не достаточной для осаждения гидроксидов ионов Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. При действии NH_3 они образуют прочные комплексные катионы $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Таким образом, удается отделить трехзарядные ионы 3-й группы от всех двухзарядных (гл. XI, § 1).

Комплексообразование используют, кроме того, для так называемой *маскировки* ионов. Если ион Fe^{3+}, присутствуя в растворе, мешает обнаружению других катионов (например, Co^{2+}), то не обязательно осаждать его в виде гидроксида железа (III). Можно связать Fe^{3+} в прочный комплекс $FeHPO_4^{2+}$ действием ортофосфорной кислоты или в комплексный ионы FeF^{2+}, действуя фторидом аммония. Концентрация Fe^{3+} в растворе настолько понижается, что он не мешает обнаружению других ионов. Довольно прочные комплексы Fe^{3+} образует также с винной и лимонной кислотами.

Катион Cd^{2+} обнаруживают в виде желтого осадка CdS, действуя сероводородом, но мешает ион Cu^{2+}, дающий с H_2S черный сульфид меди. Казалось бы, катион Cu^{2+} нужно предварительно удалить из раствора. Однако вместо этого предпочитают понижать его концентрацию, связывая медь в прочный комплекс $[Cu(CN)_4]^{3-}$ добавлением цианида калия KCN При этом образуется и ион $[Cd(CN)_4]^{2-}$, но из-за его малой устойчивости концентрация Cd^{2+} в растворе остается достаточной для образования осадка сульфида кадмия.

Анализируя смесь катионов Cu^{2+}, Bi^{3+} и Cd^{2+}, к раствору прибавляют глицерин $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$, с которым первые три иона дают комплексы, не разрушаемые щелочами. В отличие от них катион Cd^{2+} может быть обнаружен в виде гидроксида $Cd(OH)_2$ действием гидроксида натрия.

Комплексы и растворение веществ. Комплексообразование используют также для перевода в раствор некоторых малорастворимых веществ (AgCl, AgBr, HgI_2, $BaSO_4$). Для этого применяют растворы аммиака, тиосульфатов, иодидов, цианидов, комплексона III, например:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$
$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$
$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Растворители такого типа — это также щавелевая кислота, оксикислоты (винная и лимонная кислоты), некоторые другие органические соединения.

§ 4. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди комплексных соединений различают: 1) аквакомплексы, у которых лигандами являются диполи воды $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ и др.; 2) ацидокомплексы с анионами в качестве лигандов $K_2[PtCl_6]$, $Na_2[SiF_6]$ и др.; 3) полигалогениды, у которых комплексообразователем служит ион галогена, а лигандами — молекулы галогенов, например $K[I(I_2)]$ — трииодид калия.

Большой интерес для химического анализа представляют комплексные соединения, содержащие циклические группировки органических молекул, т.е. так называемые *клешневидные*, или *хелатные*, соединения. Некоторые из них получили название *внутрикомплексных соединений.*

Способность образовывать внутрикомплексные соединения наиболее характерна для катионов 3-й аналитической группы (Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и др.) как типичных комплексообразователей.

Внутрикомплексные соединения с полидентантными лигандами получаются в тех случаях, когда ионы металла-комплексообразователя не только замещают атомы водорода функциональных групп органического соединения, но, кроме того, взаимодействуют с какими-нибудь группами за счет координационной связи. Важнейшими группами, содержащими ионы водорода и взаимодействующими с катионами металла-комплексообразователя посредством обычной связи, являются: карбоксильная —COOH, оксимная =NOH и гидроксильная —OH. Основными группами, соединяющимися с ионами металла-комплексообразователя за счет координационной связи, считаются: аминогруппа —NH_2, иминогруппа >NH, оксимная >NOH, карбонильная группа >CO и некоторые другие.

Внутрикомплексные соединения широко применяются в анализе благодаря их яркой окраске, малой диссоциации, малой растворимости. В зависимости от состава или характера связей между атомными группами и комплексообразователем различают несколько типов внутрикомплексных соединений.

Внутрикомплексные соединения-неэлектролиты. Соединения этого типа не имеют внешней сферы, а

внутренняя координационная сфера не имеет заряда. Ион-комплексообразователь всегда окружен кольчатыми группировками органических молекул и как бы "втянут" внутрь. Обычно получают пяти- или шестичленные циклы.

Классическим примером внутрикомплексных соединений такого типа может служить диметилглиоксимат никеля — ярко-красный малорастворимый осадок. При взаимодействии с диметилглиоксимом катион никеля вытесняет водород из оксимной группы каждой молекулы, а с двумя другими оксимными группами соединяется координативно (главные валентности обозначены в формуле черточками, а координативные — стрелками) и получается хелат:

$$2\begin{matrix} CH_3-C=N-OH \\ | \\ CH_3-C=N-OH \end{matrix} + Ni^{2+} = \begin{matrix} & O\cdots H-O & \\ & \uparrow \quad\quad | & \\ CH_3-C=N & \searrow \quad \swarrow & N=C-CH_3 \\ | & Ni & | \\ CH_3-C=N & \nearrow \quad \searrow & N=C-CH_3 \\ & | \quad\quad \downarrow & \\ & O-H\cdots O & \end{matrix} + 2H^+$$

Аналогичные внутрикомплексные соединения образуют с катионами металлов реактив Ильинского и 8-оксихинолин. Очень устойчивые комплексы с ионами металлов дают также "комплексоны" (гл. XX, § 1) — производные аминополикарбоновых кислот и, в частности, этилендиаминтетрауксусной кислоты. Но комплексонаты-электролиты.

Внутрикомплексные соединения — электролиты. При образовании этих соединений атомы водорода координируемого радикала могут переходить во внешнюю сферу. В результате этого получается комплексный анион, несущий определенный заряд. Это имеет место, например, при взаимодействии салициловой кислоты с железом (III):

$$3C_6H_4OHCOOH + Fe^{3+} = H_3\left[\left[C_6H_4\begin{matrix} COO \\ \langle \quad\quad \rangle \\ O \end{matrix} \right]_3 Fe\right] + 3H^+$$

При этом ион Fe^{3+} замещает водород карбоксильных групп и соединяется координационной связью с кислородом оксигрупп (показано стрелкой). Получающаяся таким образом внутрикомплексная кислота диссоциирует.

"Клешневидные" внутрикомплексные соединения образуются за счет координационного взаимодействия металла-комплексообразователя с теми или иными группами молекул органического соединения. Во внешней сфере при этом оказываются

анионы соли того или иного металла. Так протекает, например, взаимодействие этилендиамина с солью кобальта:

$$2\ \begin{matrix} H_2C{-}NH_2 \\ | \\ H_2C{-}NH_2 \end{matrix} + CoCl_2 = \left[\left[\begin{matrix} H_2C{-}\ddot{N}H_2 \\ | \\ H_2C{-}\ddot{N}H_2 \end{matrix}\right]_2 Co\right]Cl_2$$

Структура таких внутрикомплексных соединений как бы напоминает клешни, которыми органические лиганды охватывают ион металла.

§ 5. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Еще в 1884 г. М.А. Ильинский предложил использовать органическое вещество α-нитрозо-β-нафтол $C_{10}H_6(NO)OH$ в качестве реактива на ионы кобальта, так как оно дает пурпурно-красный осадок внутрикомплексного соединения $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$, не растворимый в хлороводородной и азотной кислотах.

В 1905 г. другой русский ученый Л.А. Чугаев рекомендовал обнаруживать ионы никеля с помощью органического реактива — диметилглиоксима.

Органические реактивы широко используются в капельном анализе, разработанном Н.А. Тананаевым.

Первые органические реактивы были найдены эмпирически.

В дальнейшем советские ученые В.И. Кузнецов, А.П. Терентьев, Л.М. Кульберг, И.М. Коренман и др., изучая зависимость между строением молекул органических веществ и их взаимодействием с неорганическими ионами, приступили к научно обоснованному синтезу новых реактивов.

При изыскании новых селективно действующих органических реактивов используют соединения с определенными группами атомов: гидроксильной —OH, гидросульфидной —SH, оксимной —NOH, иминной —NH, карбоксильной —COOH, сульфогруппой $-SO_3H$ и др. Водород этих групп может замещаться ионами металлов.

Характер взаимодействия неорганических ионов с органическими реактивами зависит от положения соответствующих элементов в периодической системе, от электронных структур ионов и строения молекул органических веществ. Многие органические реактивы с неорганическими ионами дают окрашенные комплексные соединения, цветные осадки; получаются вещества, изменяющие свою окраску под действием окислителей и восстановителей. Органические реактивы, как пра-

вило, характеризуются высокой чувствительностью и позволяют обнаруживать ничтожно малые количества ионов. Кроме того, органические реактивы часто дают возможность обнаруживать отдельные ионы без их разделения, что очень важно для практики. Органические реактивы многочисленны и разнообразны. Познакомимся только с некоторыми из них.

α-**Диметилгликосим** (реактив Чугаева) применяют для обнаружения не только иона Ni^{2+}, но также ионов Fe^{2+} и Pd^{2+}, с которыми он образует кристаллические яркоокрашенные осадки.

Дифенилтиокарбазон (дитизон) $C_6H_5{-}NHNHSCN{=}NC_6H_5$. Это один из часто применяемых реактивов на катионы третьей аналитической группы, а также на все другие катионы, осаждаемые сероводородом.

Рубеановодородая кислота[1] $(NHCSH)_2$ дает с ионом Cu^{2+} зеленочерный осадок, с ионом Ni^{2+} — темно-фиолетовый, а с ионом Co^{2+} — желто-бурый.

Дипикриламин $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$ (реактив Полуэктова) образует с ионом K^+ мелкокристаллический оранжево-красный осадок.

8-Оксихинолин C_9H_6NOH из аммиачных растворов солей магния выделяет зеленовато-желтый кристаллический осадок $Mg(C_9H_6NO)_2$. Является также реактивом на большое число других ионов.

Ализарин $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ дает с гидроксидом алюминия малорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое "алюминиевым лаком".

Бензидин $C_{12}H_8(NH_2)_2$, окисляясь ионами хрома (VI) или марганца (VII), дает соединения синего цвета.

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ окисляется ионами NO_3^- с образованием продукта интенсивно синего цвета. Аналогично действуют на него некоторые другие окислители.

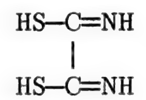
Стильбазо $C_{26}H_{26}O_{10}N_6S_2$ является реактивом на катион алюминия, с которым при pH 5,5 дает розовую окраску (предложен В.И. Кузнецовым).

Арсеназо $C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_2AsNa_2$ дает с катионом алюминия и некоторыми другими ионами фиолетовые окраски различных оттенков (предложен В.И. Кузнецовым).

Диэтилдитиофосфорная кислота $(C_2H_5O)_2PSSH$ — реактив, предло-

---

[1] Структурная форма тиольной формы рубеановодородной кислоты:



женный А.И. Бусевым для выполнения цветных реакций на катионы меди, висмута и ряда других металлов.

Диэтилдитиокарбаминат натрия $(C_2H_5)_2NS_2Na$ используется как реагент на катионы меди (II) и никеля (II).

Магнезон ИРЕА $C_{16}H_{10}O_5N_2SClNa$ в присутствии катионов магния изменяет сине-фиолетовую окраску на ярко-красную (при pH 9,8—11,2).

Родамин Б $C_{24}H_{21}N_2O_3Cl$ в присутствии хлоридного комплекса сурьмы (V) изменяет розовую окраску на синюю или фиолетовую.

Нитрон $(C_6H_5)_3CN_4CH$ из уксуснокислых растворов осаждает нитрат-ион в виде игольчатых кристаллов.

Органические реактивы применяются для обнаружения и особенно количественного определения микроэлементов (меди, цинка, кобальта, никеля, марганца и др.) в почвах, растительном материале.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Определите величину и знак заряда центральных ионов в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

2. Охарактеризуйте прочность следующих комплексных ионов: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ по их константам устойчивости, используя справочник.

3. Что такое маскировка ионов?

4. Какие соединения называют внутрикомплексными? Приведите примеры.

5. Назовите комплексные соединения $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

ГЛАВА III

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (РЕДОКС-РЕАКЦИИ) В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. ОКИСЛЕНИЕ — ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАК ОБМЕН ЭЛЕКТРОНОВ

Химические реакции, при которых электроны переходят от одних атомов или ионов к другим, называются окислительно-восстановительными (редокс-реакциями)

Обобщенно изменение окислительных чисел элементов в окисли

тельно-восстановительных реакциях можно изобразить следующей схемой:

Окисление, т.е. потеря электронов →

Повышение степени окисления

$-4 \; -3 \; -2 \; -1 \; 0 \; +1 \; +2 \; +3 \; +4 \; +5 \; +6 \; +7 \; +8$

Понижение степени окисления

← Восстановление, т.е. приобретение электронов

Следовательно, при окислении степени окисления элементов увеличиваются, а при восстановлении — уменьшаются.

Процессы потери и приобретения электронов неразрывно связаны друг с другом и представляют собой как бы две стороны реакции окисления — восстановления (обмена электронами). Вещества, атомы или ионы которых в ходе реакции приобретают электроны, называют *окислителями* (акцепторами электронов). И наоборот, вещества, атомы или ионы которых теряют электроны, являются *восстановителями* (донорами электронов).

Окислительные или восстановительные свойства выражены у различных веществ неодинаково. По сравнительной способности отдавать или приобретать электроны вещества располагают в ряд окислителей или восстановителей. Вот ряд наиболее распространенных окислителей:

$$KMnO_4 > H_2O_2 > Cl_2 > K_2Cr_2O_7 > Br_2 > KIO_3 > HNO_3 > I_2$$

Чем левее в этом ряду расположено вещество, тем сильнее выражено у него окислительное действие. Восстановительные свойства важнейших восстановителей усиливаются в ряду слева направо:

$$MnSO_4 < HCl < Cr_2(SO_4)_3 < FeSO_4 < HBr < Na_3AsO_3 < HI < SnCl_2 < Na_2S_2O_3 < H_2S$$

§ 2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛЫ). УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Количественно окислительно-восстановительные реакции характеризуют так называемыми *окислительно-восстановительными потенциалами*, выражаемыми в вольтах. Они характеризуют сродство атомов или ионов к электронам.

Вспомним принцип работы гальванических элементов, уже рассмотренный в курсе неорганической химии. Простейший гальванический элемент получается, если цинковую и медную пластинки погрузить в

растворы их солей (разделенные диафрагмой) и соединить электроды металлическим проводником. Появление в цепи электрического тока обусловливается при этом окислительно-восстановительными процессами, происходящими на электродах. Цинковая пластинка гальванического элемента частично растворяется, и катионы Zn^{2+} переходят в раствор, а оставшиеся на пластинке электроны сообщают ей отрицательный заряд. Поэтому процесс, происходящий на цинковом электроде (аноде), можно изобразить уравнением

$$Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+}$$

Медная пластинка (катод), наоборот, заряжается положительно, так как находящиеся в растворе катионы Cu^{2+} отнимают электроны от катода, превращаясь в электронейтральные атомы:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

Поскольку непосредственно измерить абсолютные потенциалы на электродах не удается, условились определять электродные потенциалы по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят равным нулю. Учитывая, что каждый гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, для экспериментального определения потенциала исследуемой пары (например, Zn/Zn^{2+} и т.д.) берут дополнительно полуэлемент с водородным электродом и измеряют электродвижущую силу этого гальванического элемента. Таким образом получают относительные данные о силе различных восстановителей и окислителей (см. "Потенциометрический анализ", гл. XXXI).

Когда окислитель и продукт его восстановления растворимы, для определения электродных потенциалов пользуются платиновыми электродами, так как они не подвержены окислению. При этом платиновый электрод только выполняет роль переносчика электронов, тогда как цинковый и медный электроды сами участвуют в окислительно-восстановительной реакции.

Равновесный потенциал окислительно-восстановительной пары на платиновом электроде вычисляют по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]}, \qquad (1)$$

где E — равновесный окислительно-восстановительный потенциал данной пары, В; E_0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; R — молярная газовая постоянная (равная 8,313 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$); T — абсолютная температура, К; n — число электро-

нов, приобретаемых окисленной формой или теряемых восстановленной формой; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 $Кл \cdot моль^{-1}$; [Окисл.] — концентрация (или активность) окисленной формы электролита; [Восст.] — концентрация (или активность) восстановленной формы электролита. Подставляя в уравнение Нернста численные значения известных констант и переходя от натурального логарифма к десятичному, получим

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл.}]}{[\text{Восст.}]}. \qquad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что с увеличением отношения концентрации окисленной формы к концентрации восстановленной окислительно-восстановительный потенциал E также увеличивается. Если концентрация окисленной формы равна концентрации восстановленной (например, по 1 моль/л), то логарифм их отношения равен нулю и величина E будет равна величине E_0. Величину E_0 называют *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом.* Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для многих систем определены экспериментально (приложение VIII). Величины окислительно-восстановительных потенциалов зависят, кроме того, от концентрации водородных ионов (в кислой среде):

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[\text{Окисл.}][H^+]^m}{[\text{Восст.}]}. \qquad (3)$$

где $[H^+]$ — концентрация водородных ионов; m — коэффициент при водородном ионе в уравнении реакции.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации водородных ионов имеет значение в химическом анализе при фракционированном разделении смесей восстановителей, например при фракционированном окислении галогенидов перманганатом калия. Так, при pH 6 перманганат окисляет иодиды до свободного иода, а при pH 3 он окисляет бромиды.

Зная величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно вычислить, в каком направлении пойдет тот или иной окислительно-восстановительный процесс.

Пример 1. В каком направлении пойдет реакция при смешении двух окислительно-восстановительных пар растворов $FeCl_3/FeCl_2$ и $SnCl_4/SnCl_2$ с концентрациями окисленной и восстановленной форм, равными 1 моль/л?

Решение. Составляем уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярном и ионном виде:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_2 + SnCl_4 \quad \text{и} \quad 2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Находим по приложению VIII для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_0 = +0,77$ В, а для пары Sn^{2+}/Sn^{4+} — $E_0 = +0,15$ В. Роль окислителя должна выполнять окисленная форма пары с большим окислительно-восстановительным потенциалом, т.е. в данном случае Fe^{3+}. Следовательно, реакция пойдет слева направо и ион Fe^{3+} будет окислять ион Sn^{2+}.

Каждая пара с большим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом является окислителем по отношению к паре с меньшим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом. Поэтому из двух возможных реакций всегда протекает та, которая отличается большей разностью окислительно-восстановительных потенциалов. Чтобы выяснить степень протекания той или иной реакции в определенном направлении, к состоянию равновесия между окислителем и восстановителем применяют закон действующих масс. При этом константу равновесия окислительно-восстановительной реакции вычисляют, исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов обеих пар по уравнению

$$\lg K = [E_0' - E_0'']n/0,059, \qquad (4)$$

где K — константа равновесия; E_0' и E_0'' — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы; n — число присоединяемых или отдаваемых электронов.

Пример 2. Вычислите константу равновесия для окислительно-восстановительной реакции

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Решение. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для обеих пар составляют:

$$Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1,45 \text{ В}, \qquad Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77 \text{ В}.$$

Подставим значения потенциалов в уравнение (4):

$$\lg K = (1,45 - 0,77)\ 1/0,059 \approx 11,5.$$

Следовательно,

$$K = [Ce^{3+}][Fe^{3+}]/[Ce^{4+}][Fe^{2+}] = 10^{11,5}.$$

Из значения константы равновесия K следует, что состояние равновесия данной реакции наступает тогда, когда произведение концентраций образующихся ионов станет в $10^{11,5}$ раз больше произведения концентраций исходных ионов (или веществ). Кроме того, бо́льшая величина константы равновесия указывает, что рассматриваемая реакция протекает слева направо.

Состояние равновесия реакций можно смещать, изменяя потенциалы окислительно-восстановительных пар. Достигается это повышением концентрации окислителя в данной паре (что ведет к увеличению потенциала выше стандартного) или, наоборот, повышением концентрации восстановителя.

При вычислении стандартных окислительно-восстановительных потенциалов вместо активностей ионов часто пользуются их концентрациями, что является некоторым упрощением. В большинстве случаев это допустимо.

§ 3. ОКИСЛЕНИЕ — ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

При анализе смеси катионов 5—3-й групп, которые обладают переменной валентностью, используют реакции окисления — восстановления (гл. XI, § 2).

В качестве окислителей чаще всего применяют хлорную воду, пероксид водорода H_2O_2 в щелочной среде, азотную кислоту и нитраты, дихромат $K_2Cr_2O_7$ и перманганат калия $KMnO_4$, оксид свинца (IV) PbO_2, некоторые другие.

Из восстановителей наиболее широко используют металлы (Zn, Fe, Al), пероксид водорода в кислой среде, хлорид олова (II) $SnCl_2$, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, сернистую кислоту H_2SO_3, сероводород H_2S и другие вещества.

В ходе анализа смеси катионов 3-й аналитической группы реакции окисления — восстановления используют для обнаружения и отделения Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}. Например, отделяя Fe^{2+} и Mn^{2+} от Zn^{2+} и Al^{3+}, их окисляют пероксидом водорода в присутствии гидроксида натрия:

$$2Fe^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 = 2Fe(OH)_3\downarrow$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- + H_2O_2 = MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

Образующиеся при этом гидроксиды выпадают в осадок и могут быть легко отделены от раствора, содержащего алюминий и цинк в виде $[Al(OH)_4]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Некоторые окислительно-восстановительные реакции служат для обнаружения отдельных ионов. Например, обнаружение Mn^{2+} основано на окислении его оксидом свинца (IV) в азотнокислой или сернокислой среде до иона MnO_4^- фиолетового цвета:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Роль восстановителей играют Mn^{2+}, Cr^{3+} и Fe^{2+}, так как, имея низшую степень окисления, они еще способны отдавать электроны атомам других веществ. Ионы, в которых эти элементы проявляют высшую степень окисления (MnO_4^-, CrO_4^{2-} или $Cr_2O_7^{2-}$), ведут себя в реакциях только как окислители.

На окислительно-восстановительных реакциях (редокс-реакциях) основан ряд методов количественного химического анализа (гл. XXI—XXIII): перманганатометрия, хроматометрия, иодометрия и др.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Как изменяется степень окисления элементов при окислении и восстановлении?

2. Приведите примеры типичных окислителей и восстановителей.

3. Какое значение имеют редокс-потенциалы для управления реакциями окисления — восстановления?

4. Пользуясь ионно-электронным методом, расставьте коэффициенты в уравнениях, протекающих по схемам:

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$
$$CuS + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + S\downarrow + NO\uparrow + H_2O$$

5. Для чего используют редокс-реакции в химическом анализе?

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ

В предыдущей главе закон действующих масс применен к *гомогенным*, т.е. однородным, системам. Рассмотрим *гетерогенные* (неоднородные) системы, например насыщенные растворы, соприкасающиеся с

осадком того или иного вещества. Насыщенный раствор и осадок отделены друг от друга поверхностью раздела и являются *фазами* гетерогенной системы.

Выполняя такие важные аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, имеют дело с гетерогенными системами.

Возьмем малорастворимый электролит, например сульфат бария $BaSO_4$, и приведем его в соприкосновение с водой. Кристаллическая решетка $BaSO_4$ образована ионами Ba^{2+} и SO_4^{2-}, которые в процессе растворения под действием диполей воды переходят с поверхности кристаллов в раствор. Одновременно начнется и обратный процесс — осаждение $BaSO_4$. Ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе могут сталкиваться с поверхностью кристаллов $BaSO_4$ и осаждаться (выделяться) под влиянием притяжения других ионов. Постепенно скорость растворения вещества уменьшается, а скорость противоположного процесса — осаждения — увеличивается, что и приводит к состоянию динамического равновесия, при котором число ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}, уходящих в единицу времени с поверхности твердой фазы, равно числу ионов, возвращающихся на эту поверхность. Таким образом получается насыщенный раствор сульфата бария, в котором больше не наблюдается ни уменьшения количества твердой фазы, ни накопления ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}.

К насыщенному раствору, как равновесной системе, применим закон действующих масс. Если скорость растворения v_1 показывает число ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}, уходящих за определенное время с поверхности твердой фазы в раствор, то скорость должна быть прямо пропорциональна числу этих ионов на единице поверхности. Однако при уменьшении общего количества твердой фазы (в процессе растворения) расположение ионов на ее поверхности остается неизменным. Поэтому можно допустить, что скорость растворения твердой фазы остается постоянной и равной некоторой величине K_1: $v_1 = K_1$.

Скорость противоположного процесса — осаждения — v_2 определяется числом столкновений ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} с единицей поверхности кристаллов $BaSO_4$ за то же время. Очевидно, она будет тем больше, чем выше концентрация ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе. Отсюда $v_2 = K_2[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, где K_2 — величина постоянная при неизменной температуре.

Но в насыщенном растворе скорости обоих процессов равны: $v_2 = v_1$. Поэтому можно написать:

$$K_2[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_1 \quad \text{или} \quad [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_1/K_2.$$

Отношение двух постоянных величин K_1/K_2 — величина постоянная, которую принято обозначать $ПР_{BaSO_4}$ (или L_{pBaSO_4}):

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = ПР_{BaSO_4}. \qquad (1)$$

Величина ПР количественно характеризует свойство малорастворимого электролита растворяться и называется *произведением растворимости*. Отсюда следует правило: ***как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.***

В общем случае малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению

$$K_nA_m \rightleftharpoons nK^{m+} + mA^{n-}.$$

Тогда правило произведения растворимости получает такое математическое выражение:

$$[K^{m+}]^n[A^{n-}]^m = ПР_{K_nA_m}, \qquad (2)$$

где $[K^{m+}]$ и $[A^{n-}]$ — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита K_nA_m; n, m — степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов. Например:

$$ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{2-}]^2.$$

Численные величины ПР некоторых малорастворимых электролитов приводятся в приложении V.

Для более точного вычисления произведений растворимости следовало бы пользоваться не концентрациями ионов малорастворимого электролита, а их активностями, так как в растворе электролита действуют межионные силы. Если учитывать эти силы, то выражение ПР для того же сульфата бария приобретает иной вид:

$$ПР_{BaSO_4} = a_{Ba^{2+}}\, a_{SO_4^{2-}} \qquad (3)$$

или

$$\text{ПР}_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]\, f_{Ba^{2+}}\, f_{SO_4^{2-}}, \qquad (4)$$

где $a_{Ba^{2+}}$ и $a_{SO_4^{2-}}$ — активности ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}, а $f_{Ba^{2+}}$ и $f_{SO_4^{2-}}$ — коэффициенты активности этих ионов.

Каждый малорастворимый электролит K_nA_m посылает в раствор n катионов K^{m+} и m анионов A^{n-}. Поэтому в общем виде для малорастворимого электролита произведение активностей ионов (ПА) выражают уравнением

$$\text{ПА} = a_{K_n^{m+}}\, a_{A_m^{n-}}, \qquad (5)$$

физический смысл которого состоит в том, что *в насыщенных водных растворах малорастворимых электролитов произведение активностей ионов при данной температуре есть величина постоянная* (правило произведения активностей).

Однако в насыщенных растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов весьма незначительны. Поэтому и силы межионного взаимодействия в них настолько слабы, что обычно ими можно пренебречь. На практике произведения растворимости электролита вычисляют, пользуясь только концентрациями ионов. Исключение составляют величины ПР относительно хорошо растворимых электролитов.

Зная растворимость электролита, легко вычислить его ПР, и наоборот.

Пример 1. Растворимость сульфата бария при 25°С равна 0,00245 г в 1 л. Вычислите ПР_{BaSO_4}.

Решение. Поскольку относительная молекулярная масса $BaSO_4$ составляет 233,4, молярная концентрация раствора будет $c_{BaSO_4} = 0,00245/233,4 = 0,0000105$ моль/л $= 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. А так как, диссоциируя, 1 моль $BaSO_4$ образует 1 моль ионов Ba^{2+} и 1 моль ионов SO_4^{2-}, концентрации этих ионов в растворе должны быть одинаковы, т.е.

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Отсюда по уравнению (1)

$$\text{ПР}_{BaSO_4} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2. Вычислите растворимость сульфата бария при 25°С, если $ПР_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Искомую растворимость $BaSO_4$ (моль/л) обозначим через x. При полной диссоциации x молей $BaSO_4$ в растворе $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x$ моль/л. Поэтому можно написать [см. уравнение (1)]

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

откуда

$$x = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Если нужно выразить растворимость соли в граммах на 1 л (y), то умножают найденное число молей на молярную массу сульфата бария:

$$y = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 245 \cdot 10^{-5} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}.$$

При вычислении произведения растворимости сравнительно хорошо растворимых электролитов нельзя пренебрегать силами межионного взаимодействия, исходить только из концентраций ионов и принимать коэффициенты активности их равными единице. Вычисляя произведение растворимости достаточно хорошо растворимого электролита, обязательно учитывают ионную силу раствора.

Пример 3. Растворимость сульфата кальция при 20°С равна 2 г/л. Вычислите $ПР_{CaSO_4}$.

Решение. Сначала вычисляют молярную концентрацию насыщенного раствора $CaSO_4$, зная, что молярная масса сульфата кальция равна 136 г/моль:

$$c_{CaSO_4} = 2/136 = 0,015 = 1,5 \cdot 10^{-2}.$$

Поскольку при диссоциации каждый моль $CaSO_4$ образует 1 моль ионов Ca^{2+} и 1 моль ионов SO_4^{2-}, то $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Зная концентрации ионов, вычисляют ионную силу раствора:

$$\mu = \frac{1}{2}([Ca^{2+}]2^2 + [SO_4^{2-}]2^2) = \frac{1}{2}(1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4) = 0,06.$$

По табл. 2 находят значения коэффициента активности для двухзарядных ионов в растворе с ионной силой 0,06: $f_{Ca^{2+}} = 0,42$, $f_{SO_4^{2-}} = 0,42$. Зная кон-

центрации ионов и их коэффициенты активности, вычисляют произведение растворимости сульфата кальция:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]f_{Ca^{2+}}\,f_{SO_4^{2-}} = (1,5\cdot10^{-2}\cdot0,42)^2 = 4\cdot10^{-5}.$$

Вычисленное значение $ПР_{CaSO_4}$ отличается от найденного опытным путем, которое равно $6,1\cdot10^{-5}$, так как действительные величины коэффициентов активности Ca^{2+} и SO_4^{2-} немного отличаются от средних значений, приведенных в табл. 2.

§ 2. ВЛИЯНИЕ ОДНОИМЕННОГО ИОНА НА РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА. СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

Правило произведения растворимости позволят глубже понять процессы в насыщенном, ненасыщенном и пересыщенном растворах электролита. Раствор того или иного малорастворимого электролита становится насыщенным при данной температуре, когда произведение концентраций его ионов (ионное произведение) достигает величины ПР. Например, в насыщенном растворе сульфата бария ионное произведение равно произведению растворимости:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = ПР_{BaSO_4}.$$

Концентрация растворенного вещества в ненасыщенном растворе ниже, чем в насыщенном, а ионное произведение меньше произведения растворимости:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] < ПР_{BaSO_4}.$$

Наоборот, если ионное произведение превысит ПР электролита, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из раствора в твердую фазу. Для пересыщенного раствора

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > ПР_{BaSO_4}.$$

Переходы от ненасыщенных растворов к насыщенным или от насыщенных к пересыщенным осуществляют добавлением к раствору хорошо диссоциирующего электролита с одноименным ионом. Так, если к ненасыщенному раствору сульфата бария добавлять серную кислоту или сульфат натрия, т.е. сильный электролит, содержащий одноименный анион SO_4^{2-}, то ионное произведение сначала достигнет величины

$ПР_{BaSO_4}$, а затем превысит ее. Из пересыщенного при данной температуре раствора выпадает осадок сульфата бария.

Растворимость того или иного малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.

Однако на растворимость веществ влияют не только сильные электролиты с одноименными ионами. Она может изменяться и от присутствия солей, не имеющих с ними общих ионов. Но в этом случае растворимость не понижается, а, наоборот, увеличивается. Например, растворимость таких малорастворимых сульфатов, как $BaSO_4$, $CaSO_4$ и $SrSO_4$, заметно повышается от прибавления солей KCl, KNO_3, $NaNO_3$ и др. При этом чем выше концентрация прибавленной соли, тем более увеличивается растворимость. Это явление называется *солевым эффектом.* Повышение растворимости электролита, например сульфата бария, при добавлении солей нельзя объяснить, основываясь на правиле произведения растворимости в его упрощенном виде [см. уравнение (1)], однако оно легко объясняется, если исходить из уравнения (4), учитывающего коэффициенты активности иона.

При введении в раствор электролита какой-нибудь растворимой соли увеличивается общая концентрация ионов, следовательно, возрастают и силы межионного взаимодействия. Поэтому ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-}, ограниченные в своем движении межионными силами, будут реже сталкиваться с поверхностью кристаллов $BaSO_4$. Процесс растворения при этом преобладает над процессом осаждения ионов из раствора.

Установлено, что в присутствии 0,1 моль KNO_3 на 1 л раствора растворимость сульфата бария, составляющая обычно $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/л, увеличивается до $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т.е. приблизительно в 2,2 раза.

§ 3. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ

Произведение растворимости позволяет предвидеть образование (или растворение) осадков при выполнении химических реакций. Рассмотрим применение этого правила к образованию осадков на конкретных примерах.

Осаждение и концентрация ионов. При смешении растворов соли кальция, например хлорида кальция и какого-нибудь сульфата, допустим Na_2SO_4, возникают условия для соединения ионов Ca^{2+} с ионами SO_4^{2-} и образования осадка сульфата кальция. Однако осадок может выпасть только в том случае, если после смешения раствор окажется

пересыщенным по отношению к сульфату кальция, т.е. если произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} превысит $ПР_{CaSO_4}$. Рассчитаем, будет ли выпадать осадок при смешении растворов хлорида кальция и сульфата натрия, имеющих ту или иную концентрацию.

Пример 1. Для обнаружения иона Ca^{2+} смешивают равные объемы 0,01 М растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4. Выпадет ли осадок $CaSO_4$?

Решение. После смешения равных объемов обоих растворов общий объем жидкости увеличился в 2 раза, а концентрации Na_2SO_4 и $CaCl_2$ соответственно уменьшились в 2 раза, т.е. стали равны 0,005 или $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При диссоциации 1 моль $CaCl_2$ дает 1 моль ионов Ca^{2+}, а 1 моль Na_2SO_4 — 1 моль ионов SO_4^{2-}. Следовательно, концентрация каждого из этих ионов в смеси также составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поэтому в первый момент после смешения ионное произведение будет

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}.$$

Но при 25°С $ПР_{CaSO_4} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$. В данном случае ионное произведение не достигает величины ПР. Раствор остается ненасыщенным и осадок $CaSO_4$ не образуется.

Пример 2. Выпадет ли осадок $CaSO_4$ при смешении равных объемов 0,01 М раствора $CaCl_2$ и 0,1 М раствора Na_2SO_4?

Решение. Рассуждая, как и в предыдущем примере, находим, что в первый момент после смешения раствора $[Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Тогда ионное произведение

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

Полученное ионное произведение превышает величину $ПР_{CaSO_4} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$, раствор пересыщен относительно этой соли и большая часть сульфата кальция выпадает в осадок.

Осадок малорастворимого электролита образуется только тогда, когда произведение концентраций ионов превысит величину его произведения растворимости (при определенной температуре).

Малорастворимый электролит будет осаждаться до тех пор, пока ионное произведение, постепенно уменьшаясь, не станет равно произведению растворимости осадка. Затем снова устанавливается равновесие между осадком и раствором и осаждение прекращается.

Известно, что не существует веществ, абсолютно не растворимых в воде. Поэтому при осаждении в растворе всегда остается какое-то

количество ионов, отвечающее величине произведения растворимости электролита. Если оно не очень велико ($< 10^{-5}$ моль/л) и выполнению последующих аналитических реакций не мешает, то говорят, что достигнуто практически полное осаждение. Но часто полное осаждение иона достигается лишь при соблюдении ряда особых условий. Полнота осаждения иона зависит от растворимости осаждаемого соединения, количества реактива-осадителя, его степени диссоциации, гидролизуемости, pH раствора и некоторых других факторов.

Осаждение и растворимость. Рассмотрим влияние растворимости осаждаемого соединения на полноту осаждения иона. Катионы Ba^{2+} и Ca^{2+} можно осаждать из анализируемого раствора в виде сульфатов, хроматов, карбонатов и оксалатов. Произведения растворимости этих соединений равны:

$$ПР_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}; \qquad ПР_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5};$$
$$ПР_{BaCrO_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}; \qquad ПР_{CaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{-2};$$
$$ПР_{BaCO_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}; \qquad ПР_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9};$$
$$ПР_{BaC_2O_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}; \qquad ПР_{CaC_2O_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

При прочих равных условиях осаждение Ba^{2+} или Ca^{2+} будет тем полнее, чем менее растворимо соединение, в виде которого мы осаждаем данный ион. Приведенные величины произведений растворимости однотипных соединений показывают, что из солей бария наименее растворим сульфат $BaSO_4$, а из солей кальция — оксалат CaC_2O_4. Поэтому наиболее полно Ba^{2+} и Ca^{2+} удается осадить именно в виде этих соединений. Очевидно, для осаждения Ba^{2+} следует воспользоваться анионом SO_4^{2-} (т.е. H_2SO_4, Na_2SO_4 и т.п.), а для осаждения Ca^{2+} — ионом $C_2O_4^{2-}$ (т.е. $(NH_4)_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$ и др.).

Осаждение и количество осадителя. Казалось, чтобы достичь полного осаждения того или иного иона, надо прибавить эквивалентное по уравнению реакции количество осаждающего иона. На самом же деле, если растворимость и произведение растворимости осадка не очень малы, то эквивалентного количества осадителя оказывается недостаточно. Над осадком, в пределах произведения растворимости, остается еще некоторая концентрация неосажденного иона. Чтобы рассчитать количество осадителя для практически полного осаждения иона, пользуются правилом произведения растворимости. Например, если известно, что $ПР_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, то для более полного осажде-

ния Ca^{2+} в виде сульфата нужно добавить избыток осадителя, т.е. сульфата: $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 и т.п. Произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном растворе остается величиной постоянной. Следовательно, чем выше станет концентрация ионов SO_4^{2-} в результате прибавления осадителя, тем меньше останется в растворе неосажденных ионов Ca^{2+} и тем полнее будет их осаждение.

Подобно этому при отделении Mg^{2+} от других катионов в виде гидроксида $Mg(OH)_2$ действуют избытком KOH. Иначе полное осаждение Mg^{2+} не будет достигнуто из-за заметной растворимости гидроксида магния.

Для практически полного осаждения иона в виде соединения, заметно растворимого в воде, нужно добавлять избыток осаждающего реактива.

Установлено, что при этом лучше всего брать полуторный избыток осадителя (или несколько меньший).

Осаждение и комплексообразование. Добавление большого избытка осадителя не только не способствует полноте осаждения иона, но, наоборот, часто вызывает растворение осадка. Например, исходя из $ПР_{CaSO_4}$, можно было бы ожидать, что чем больше осадителя, например сульфата аммония, будет прибавлено к раствору, тем полнее станет осаждение:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

В действительности же большой избыток сульфата аммония не понижает, а повышает растворимость осадка вследствие образования более растворимой комплексной соли:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

Иногда повышение растворимости осадков при добавлении большого избытка осадителя бывает обусловлено амфотерностью осажденных гидроксидов $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_3$ и других или образованием кислых солей. Кроме того, чрезмерный избыток осадителя вызывает солевой эффект и растворимость осадков повышается.

Осаждение и диссоциация осадителя. Важное значение для полноты осаждения имеет *степень диссоциации молекул осадителя*, так как ею определяется концентрация иона-осадителя в растворе. Небезразлично, например, чем осаждать Mg^{2+} в виде $Mg(OH)_2$ — действием KOH или NH_4OH. Ведь KOH диссоциирует в 0,1 М растворе на 100%, а гидроксид аммония — только на 1%. При одинаковом избытке оса-

дителя NH_4OH создает концентрацию ионов OH^- в сто раз меньшую, чем KOH. Между тем из уравнения $[Mg^{2+}][OH^-]^2 = ПР_{Mg(OH)_2}$ следует, что понижение концентрации ионов OH^- в 100 раз приведет к увеличению количества неосажденных ионов Mg^{2+} в 100^2 или в 10 000 раз. Иначе говоря, малодиссоциирующий гидроксид аммония осаждает Mg^{2+} менее полно, чем гидроксид калия.

Небольшую концентрацию ионов OH^- в растворе NH_4OH можно понизить еще более введением одноименного иона NH_4^+, т.е. прибавлением соли аммония. Тогда ионное произведение $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ в растворе станет меньше $ПР_{Mg(OH)_2}$, и осадок не образуется. Такой прием называют *предупреждением осаждения* какого-либо иона (например, Mg^{2+}) и широко используют в ходе анализа. Например, чтобы воспрепятствовать образованию гидроксида магния при обнаружении Mg^{2+} действием гидрофосфата натрия в присутствии NH_4OH, подавляют диссоциацию последнего добавлением хлорида аммония.

На полноту осаждения иона может влиять также протолиз осадителя, особенно если он является солью слабого основания и слабой кислоты. Так, легко разлагаются групповые реагенты:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_4OH$$
$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$$

Между тем анионы HCO_3^- и HS^- не осаждают катионов соответствующих групп. Следовательно, протолиз групповых реагентов препятствует полному осаждению катионов. Для подавления его к раствору прибавляют аммиак, т.е. один из продуктов реакции. В результате этого равновесие гидролиза смещается влево, повышается концентрация осаждающих реагентов — карбоната аммония или сульфида аммония, достигается более полное осаждение катионов 3-й или 2-й группы (гл. X, § 2 и гл. XI, § 1).

Осаждение и pH раствора. Не меньшее значение для полноты осаждения ионов имеет реакция среды, т.е. величина pH анализируемого раствора, так как полное осаждение каждого вещества происходит в определенной области концентраций ионов H^+. Регулируют pH раствора добавлением кислот, щелочей или буферных смесей. При этом кислоту или щелочь выбирают с таким расчетом, чтобы они не помешали дальнейшему ходу анализа. Так, перед обнаружением K^+ можно нейтрализовать кислый раствор гидроксидом натрия, но не калия или аммония.

Особенно удобны для регулирования pH раствора буферные смеси (гл. I, § 10). Однако каждая из них обладает вполне определенной

буферной емкостью, т.е. может связывать заранее известное и не очень большое число ионов H^+ или OH^-. Поэтому сильнокислые или сильнощелочные растворы предварительно нейтрализуют щелочью или кислотой, после чего применяют буферную смесь. Иначе ее действие не будет эффективным.

§ 4. ФРАКЦИОНИРОВАННОЕ (ДРОБНОЕ) ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ

Нередко прибавляемый реактив образует малорастворимые соединения не с одним, а с двумя или несколькими ионами, находящимися в растворе. Если при этом берут избыток реактива, то образуется смесь осадков нескольких малорастворимых электролитов. Однако если реактив приливать постепенно (по каплям), то осадки этих соединений будут выделяться в определенной последовательности, которую можно предвидеть исходя из величин их произведений растворимости.

Допустим, что в растворе одновременно присутствуют катионы Ca^{2+} и Ba^{2+}, концентрации их равны и составляют по 10^{-1} моль/л. При постепенном добавлении к этой смеси раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ возможно течение двух реакций:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow \quad \text{и} \quad Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4\downarrow$$

Однако первым выпадет в осадок то соединение, для которого раньше будет достигнута (и превышена) величина произведения растворимости. Значения произведений растворимости оксалатов кальция и бария таковы:

$$ПР_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2{,}6 \cdot 10^{-9};$$

$$ПР_{BaC_2O_4} = [Ba^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

Исходя из этого можно вычислить, какие концентрации иона $C_2O_4^{2-}$ необходимы для начала осаждения оксалатов кальция и бария. Обозначим концентрацию оксалат-иона, необходимую для осаждения оксалата кальция, через $[C_2O_4^{2-}]_{CaC_2O_4}$, а для осаждения оксалата бария — соответственно через $[C_2O_4^{2-}]_{BaC_2O_4}$. Тогда можно написать:

$$[C_2O_4^{2-}]_{CaC_2O_4} = \frac{ПР_{CaC_2O_4}}{[Ca^{2+}]} = \frac{2{,}6 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} = 2{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$[C_2O_4^{2-}]_{BaC_2O_4} = \frac{ПР_{BaC_2O_4}}{[Ba^{2+}]} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-7}}{10^{-1}} = 1{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, для начала осаждения оксалата кальция требуется концентрация оксалат-иона $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а для осаждения оксалата бария — гораздо бóльшая концентрация иона $C_2O_4^{2-}$, равная $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Первым из смеси будет осаждаться оксалат кальция, для которого произведение растворимости достигается раньше, чем для оксалата бария.

Таким образом, *осаждение ионов из их смеси происходит в той последовательности, в какой достигаются произведения растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии того или иного реактива.* Такое последовательное осаждение называется *фракционированным* (или *дробным*).

При дальнейшем прибавлении осадителя может наступить момент, когда из раствора начнут выделяться одновременно оба осадка, так как и для оксалата бария произведение концентраций ионов станет выше произведения растворимости. Это произойдет, когда будет достигнуто условие

$$[Ba^{2+}]/[Ca^{2+}] = 1{,}6 \cdot 10^{-7}/2{,}6 \cdot 10^{-9} \approx 62.$$

Следовательно, раствор окажется насыщенным по отношению к оксалатам бария и кальция, когда концентрация ионов Ca^{2+} станет меньше концентрации ионов Ba^{2+} приблизительно в 62 раза. При этом оксалат аммония будет одновременно осаждать оксалаты кальция и бария. Если указанное соотношение концентраций ионов не достигнуто, в осадок выпадает только оксалат кальция. При одновременном осаждении двух солей возможно образование изоморфных соединений (гл. XVI, § 7).

Последовательность выпадения осадков зависит не только от величин произведений растворимости, но и от концентраций соответствующих ионов в растворе. Например, увеличив концентрацию ионов Ba^{2+} в 100 раз и более по отношению к концентрации ионов Ca^{2+}, удается вызвать обратную последовательность осаждения оксалатов бария и кальция, т.е. первым выпадает осадок оксалата бария.

В аргентометрии (гл. XIX) практикуется прибавление раствора нитрата серебра к смеси, содержащей определяемый хлорид калия и хромат калия, играющий роль индикатора. При этом возможно течение двух реакций с образованием разнотипных осадков:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow \quad и \quad CrO_4^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2CrO_4\downarrow$$

Величины произведений растворимости хлорида и хромата серебра таковы:

$$\text{ПР}_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}56\cdot10^{-10};$$

$$\text{ПР}_{Ag_2Cr_2O_4} = [Ag^+][CrO_4^{2-}] = 9\cdot10^{-12}.$$

Исходя из этого можно вычислить концентрацию ионов Ag^+, необходимую для начала осаждения хлорида и хромата серебра. Например, если исходная концентрация $[Cl^-] = [CrO_4^{2-}] = 10^{-1}$ моль/л, то

$$[Ag^+]_{AgCl} = \text{ПР}_{AgCl}/[Cl^-] = 1{,}56\cdot10^{-10}/10^{-1} = 1{,}56\cdot10^{-9}\ \text{моль/л};$$

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\text{ПР}_{Ag_2CrO_4}/[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{9\cdot10^{-12}/10^{-1}} = 9{,}5\cdot10^{-6}\ \text{моль/л}.$$

Очевидно, первым выпадет белый осадок хлорида серебра, для которого произведение растворимости достигается при меньшей концентрации ионов Ag^+. Появление розового осадка хромата серебра будет указывать на полноту осаждения хлорид-ионов. Как видим, хромат калия выполняет роль индикатора (см. гл. XIX, § 2).

Фракционированное осаждение используют в качественном химическом анализе. Кроме того, принцип дробного осаждения находит применение в осадочной хроматографии, а также при выполнении капельных реакций на бумаге.

§ 5. УСЛОВИЯ РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ

Растворение и диссоциация соединений. Действуя щелочью на раствор соли Mg^{2+}, можно получить малорастворимый гидроксид:

$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

Если к части полученного осадка прилить хлороводородной кислоты, то он легко переходит в раствор. При добавлении к другой части осадка гидроксида магния небольшого количества хлорида аммония осадок также растворяется. Наконец, если к раствору хлорида магния сначала прибавить хлорид аммония, а затем KOH, то осадок гидроксида магния вовсе не выпадет. Сущность процессов растворения объясняют с помощью правила произведения растворимости.

Раствор, соприкасающийся с полученным осадком, насыщен по отношению к гидроксиду магния, и ионное произведение $[Mg^{2+}]\cdot[OH^-]^2$ равно $\text{ПР}_{Mg(OH)_2}$. Если прибавить к нему немного кислоты, то катио-

ны H^+ будут связывать ионы OH^- в недиссоциированные молекулы воды. Следовательно, ионное произведение $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ окажется меньше величины $ПР_{Mg(OH)_2}$ и раствор станет ненасыщенным, а это вызовет увеличение концентрации Mg^{2+} за счет перехода какой-то части гидроксида магния в ионное состояние, т.е. за счет частичного растворения осадка. Динамическое равновесие может при этом опять установиться, но если продолжать прибавление кислоты, то оно все время будет нарушаться и новые количества твердой фазы будут переходить в раствор, пока весь осадок не растворится. Механизм растворения гидроксида магния можно изобразить следующей схемой:

$$
\begin{array}{lll}
\underset{\text{осадок}}{Mg(OH)_2} \longrightarrow & Mg^{2+} + & 2OH^- \\
& & + \\
& 2HCl \rightleftharpoons 2Cl^- + & 2H^+ \\
& & \downarrow \\
& & 2H_2O
\end{array}
$$

Следовательно, *для растворения какого-нибудь осадка необходимо связывать один из посылаемых им в раствор ионов другим ионом, который образовал бы с ним малодиссоциирующее соединение.*

Растворение и кислотность. Малорастворимые соли слабых кислот потому и растворяются в сильных кислотах, что при этом ионы H^+ связывают анионы солей в малодиссоциированные молекулы слабых кислот. Например,

$$
\begin{array}{lll}
\underset{\text{осадок}}{CaC_2O_4} \longrightarrow & Ca^{2+} + & C_2O_4^{2-} \\
& & + \\
& HCl \rightleftharpoons Cl^- + & H^+ \\
& & \downarrow \\
& & HC_2O_4^-
\end{array}
$$

или для солей слабой угольной кислоты

$$
\begin{array}{lll}
\underset{\text{осадок}}{BaCO_3} \longrightarrow & Ba^{2+} + & CO_3^{2-} \\
& & + \\
& HCl \rightleftharpoons Cl^- + & H^+ \\
& & \downarrow \\
& & HCO_3^-
\end{array}
$$

Исключение составляют малорастворимые соли слабых кислот с ничтожной величиной произведения растворимости, например сульфид ртути (II) с $ПР = 4 \cdot 10^{-53}$. Сместить равновесие между осадком

сульфида ртути и раствором, действуя сильной кислотой, невозможно, так как сероводородная кислота образует гораздо больше ионов HS^-, чем их получается за счет растворимости HgS.

Кислые соли некоторых слабых кислот растворяются не только в сильных кислотах, но и в щелочах. Например, гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$ посылает в раствор анионы $HC_4H_4O_6^-$, которые, в свою очередь, частично отщепляют ионы H^+. Последние могут связываться анионами OH^- щелочи с образованием воды. В результате этого равновесие смещается вправо и осадок растворяется:

$$\begin{array}{ccccc} HC_4H_4O_6^- & \longrightarrow & H^+ & + & C_4H_4O_6^{2-} \\ & & + & & \\ NaOH & \rightleftharpoons & OH^- & + & Na^+ \\ & & \downarrow & & \\ & & H_2O & & \end{array}$$

Растворение и комплексообразование. Иногда осадки солей растворяются с образованием прочных комплексных ионов. Так, хлорид серебра легко растворяется в NH_4OH, потому что ионы Ag^+, посылаемые осадком в раствор, связываются молекулами аммиака в комплексные катионы:

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Понижение концентрации ионов Ag^+ приводит к нарушению равновесия между раствором и твердой фазой, т.е. к растворению осадка.

Наименее растворимые вещества (например, CuS, HgS и др.) переводят в раствор с помощью окислителей (концентрированная азотная кислота, или "царская водка", т.е. смесь 1 объема концентрированной азотной кислоты с 3 объемами концентрированной хлороводородной кислоты). Малорастворимые соли сильных кислот (сульфаты щелочноземельных металлов $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CrSO_4$, хлорид серебра AgCl и др.) в кислых средах не растворяются, так как при этом малодиссоциированные соединения не образуются.

§ 6. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Кислородсодержащие кислоты и все основания рассматривают как продукты взаимодействия оксидов с водой и считают гидроксидами. Состав любого гидроксида можно выразить формулой $R(OH)_x$, где R — *центральный ион*, а OH — гидроксид-ион. Отнесение гидроксида к

классу оснований или кислот зависит от типа диссоциации его молекул в водном растворе.

Полярные молекулы при растворении в воде диссоциируют по месту наиболее полярной связи. Например, в молекуле серной кислоты наиболее полярны связи O—H и диссоциация происходит с отщеплением катионов H^+. В молекуле гидроксида аммония наиболее полярна связь $O—NH_4$ и соединение диссоциирует с образованием гидроксид-ионов OH^-. Катион H^+ отщепляется тем легче, чем полярнее связь между атомом водорода и остальной частью молекулы. Например, в водных растворах катионы водорода легко отщепляются от молекул HCl, труднее отщепляются от молекул уксусной кислоты CH_3COOH, незначительно — от молекул фенола C_6H_5OH и практически не отщепляются от молекул этанола C_2H_5OH. В углеводородных радикалах (CH_4, C_2H_6) связи C—H настолько малополярны, что диссоциация по месту таких связей вообще не происходит.

Все основания диссоциируют с отщеплением гидроксид-ионов:

$$R \vdots OH \rightleftharpoons OH^- + R^+$$

Так диссоциируют гидроксиды, у которых связь между центральным ионом R и кислородом менее прочна, т.е. более полярна, чем между кислородом и водородом в гидроксид-ионе.

Диссоциацию по типу кислоты изображают схемой

$$RO \vdots H \rightleftharpoons H^+ + RO^-$$

Так диссоциируют молекулы гидроксидов, у которых связь между кислородом и водородом более полярна и менее прочна, чем между центральным ионом R и кислородом.

Амфотерные гидроксиды совмещают в себе свойства кислот и оснований. Они взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соль и воду. Молекулы их диссоциируют и по типу основания, и по типу кислоты:

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{ROH} & & \\ & & \text{осадок} & & \\ & & \upharpoonleft\downharpoonright & & \\ H^+ + RO^- & \rightleftharpoons & R \vdots O \vdots H & \rightleftharpoons & R^+ + OH^- \\ \text{диссоциация по типу кислоты} & & \text{раствор} & & \text{диссоциация по типу основания} \end{array} \qquad (A)$$

У амфотерных гидроксидов связь между ионом R и кислородом также непрочна, как и между кислородом и водородом, полярность этих связей примерно одинакова. К амфотерным электролитам или

амфолитам относят: $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Sb(OH)_4$ и др.

Из уравнения (А) видно, что в кислых растворах ионы OH^- будут связываться, вследствие чего равновесие сместится в прямом направлении и будут преобладать катионы R^+. И наоборот, в щелочной среде равновесие смещается в обратном направлении, преобладают анионы RO^-. Следовательно, чтобы превратить ионы RO^- в катионы R^+, раствор следует подкислить:

$$RO^- + 2H^+ = R^+ + H_2O$$

При подщелачивании процесс пойдет в сторону образования ионов RO^-. Следовательно, эта реакция обратима:

$$RO^- + 2H^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O \qquad (Б)$$

Применив к равновесию (Б) закон действующих масс, получают

$$\frac{[R^+][H_2O]}{[RO^-][H^+]^2} = K.$$

После преобразования это уравнение имеет вид

$$\frac{[R^+]}{[RO^-]} = \frac{K}{[H_2O]}[H^+]^2. \qquad (В)$$

Но отношение $K/[H_2O]$ практически постоянная величина, которую обозначают через K_1. Тогда

$$\frac{[R^+]}{[RO^-]} = K_1[H^+]^2.$$

Из этого уравнения следует, что при увеличении концентрации ионов водорода концентрация катионов $[R^+]$ растет, а концентрация анионов $[RO^-]$ снижается. Относительное число катионов и анионов в растворе амфолитов зависит от pH среды.

При растворении амфотерных гидроксидов в щелочах получаются гидроксокомплексы.

Рассмотрим поведение амфолита в различных средах на примере гидроксида алюминия. Он взаимодействует как с кислотами:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

так и со щелочами:

$$Al(OH)_3 + OH^- + 2H_2O = [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$$

Но в водном растворе устанавливается равновесие. Поэтому аналогично уравнению (Б) можно написать:

$$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + 4H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 6H_2O$$

Применяя к этому уравнению закон действующих масс, получают:

$$\frac{[Al^{3+}]}{[[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-]} = K_1[H^+]^4.$$

Следовательно, при избытке кислоты алюминий существует в виде катионов (точнее гидратированных катионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$), а при избытке щелочи — в виде анионов (точнее гидроксокомплексов $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$). Поэтому, чтобы перевести гидроксокомплекс в Al^{3+}, раствор надо подкислить, а чтобы перевести катион Al^{3+} в анион $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, раствор следует сильно подщелочить.

Это справедливо и для равновесий других амфолитов в растворах. Сопоставляя константы диссоциации амфотерных гидроксидов по кислотному ($K_{кисл}$) и по основному ($K_{осн}$) типам, судят, какие свойства выражены у них сильнее при данном pH растворе. Например, у $Al(OH)_3$ (для первой ступени) $K_{кисл} = 4 \cdot 10^{-13}$, а $K_{осн} = 8 \cdot 10^{-25}$ и, следовательно, кислотные свойства выражены сильнее, чем основные. Но у $Pb(OH)_2$ $K_{кисл} = 2 \cdot 10^{-16}$, а $K_{осн} = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$, т.е. сильнее выражены основные свойства.

Амфотерна также вода, которая может как присоединять, так и терять протоны:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+; \quad H_2O—H^+ \rightleftharpoons OH^-$$

Амфотерность гидроксидов широко используют для разделения смесей ионов, а также при выполнении отдельных реакций на Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} и другие ионы. Так, отделение Al^{3+}, Cr^{3+} и Zn^{2+} от остальных катионов 3-й группы (по щелочному методу) основано на различном характере гидроксидов. Сначала при действии гидроксида натрия (на холоду) все катионы 3-й группы осаждаются в виде гидроксидов, но при добавлении избытка щелочи гидроксиды алюминия, хрома и цинка растворяются.

§ 7. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции обмена используют в качественном анализе. Направление их зависит от ряда факторов. Так, реакции обмена ионов протекают слева направо:

а) если одно из образующихся веществ м а л о р а с т в о р и м о, например

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4\downarrow + 2HCl$$

Сульфат стронция имеет столь небольшую величину ПР, что оно сильно превышается и достигается полное осаждение. Когда получается несколько малорастворимых электролитов, первым выпадает наименее растворимый из них (гл. IV, § 4);

б) при образовании л е т у ч и х с о е д и н е н и й, например:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow \quad \text{или}$$

$$\underset{\text{кристаллы}}{NaCl} + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

в) при образовании м а л о д и с с о ц и и р у ю щ и х с о е д и н е н и й, к о м п л е к с н ы х и о н о в. Так, при реакции нейтрализации

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

ионы H^+ и OH^-, соединяясь, дают малодиссоциирующие молекулы воды.

Из рассмотренных примеров вытекает следующее: *обязательным условием течения обменных реакций до конца является удаление из раствора каких-нибудь ионов вследствие образования вещества малорастворимого, летучего или малодиссоциирующего.*

Закономерности течения обменных реакций используют для выполнения различных аналитических операций. Иногда бывает необходимо заменить в растворе сильную минеральную кислоту слабой, как, например, при обнаружении иона K^+ действием винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$. Достигается это в результате образования малодиссоциирующих электролитов, т.е. слабых кислот:

$$HCl + NaCH_3COO = CH_3COOH + NaCl$$

Часто для анализа нежелательно присутствие ионов NO_3^-, обладающих окислительными свойствами. Тогда раствор, содержащий нитраты, выпаривают с серной кислотой

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3\uparrow$$

и пары азотной кислоты улетучиваются из раствора.

Для получения какой-нибудь кислоты из соли действуют на нее другой кислотой, но менее летучей (чаще всего серной).

Сильное основание можно заменить в испытуемом растворе слабым основанием, действуя на него солью аммония:

$$KOH + NH_4Cl = KCl + NH_3 + H_2O$$

Этот прием также применяют в качественном анализе.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Вычислите $ПР_{CaCO_3}$, зная, что растворимость его при данной температуре равна 0,013 г/л.

Ответ: $1{,}7 \cdot 10^{-8}$.

2. Вычислите растворимость гидроксида магния при 25°C, если $ПР_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: $6{,}4 \cdot 10^{-3}$ г/л.

3. Выпадет ли осадок сульфата стронция при смешении равных объемов 0,001 н. растворов $SrCl_2$ и K_2SO_4, если $ПР_{SrSO_4} = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$?

Ответ: не выпадет.

4. Образуется ли осадок оксалата кальция ($ПР_{CaC_2O_4} = 2{,}57 \cdot 10^{-9}$) при смешении равных объемов 0,01 М растворов $CaCl_2$ и $Na_2C_2O_4$?

Ответ: образуется.

5. Приведите примеры влияния одноименных ионов на растворимость электролитов.

6. Что такое солевой эффект?

7. В какой последовательности будут осаждаться ионы Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} при действии карбонатом аммония, если концентрации их в растворе одинаковы?

8. Почему осадок гидроксида магния растворяется в кислотах и в солях аммония?

ГЛАВА V

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Образование коллоидных растворов, характерное для сульфидов и гидроксидов многих катионов 3-й аналитической группы, затрудняет разделение и обнаружение отдельных ионов. Так, сульфид никеля при его получении действием сульфида аммония на раствор соли Ni^{2+} иногда не выпадает в осадок и не может быть отцентрифугирован, так

как находится в виде коллоидных частиц. Помимо сульфида никеля в коллоидном состоянии часто находятся гидроксид железа (III), сульфид мышьяка и некоторые другие вещества.

Английский ученый Грэм (1861) установил, что соли, основания, кислоты, образующие кристаллы, в растворенном состоянии легко проходят через полупроницаемые перегородки, тогда как смолообразные или клееподобные вещества в растворе не проходят через них. Первые вещества были названы кристаллоидами (от слова кристалл), а вторые — коллоидами (от греческого слова колла — клей). Грэм предложил разделить все вещества на эти два класса. В дальнейшем русские ученые И.Г. Борщев (1869) и П.П. Веймарн (1904) показали, что следует различать не коллоиды и кристаллоиды как противоположные типы веществ, а коллоидное и кристаллоидное состояние вещества. Все вещества в зависимости от условий (природы растворителя, концентрации, температуры и др.) могут существовать как в коллоидном, так и в кристаллоидном состоянии.

Всякая дисперсная система состоит из мелкораздробленного вещества, более или менее равномерно распределенного в каком-нибудь другом веществе. При этом мелкораздробленное вещество называют дисперсной фазой системы, а растворитель — дисперсионной средой. Поскольку как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут быть твердыми, жидкими и газообразными, различают девять типов дисперсных систем. Наибольшее значение имеют дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Среди них в зависимости от степени раздробления дисперсной фазы различают грубодисперсные системы, собственно коллоидные растворы и истинные растворы.

Грубодисперсными называют системы, в которых диаметр частиц более 100 нанометров (нм). К ним относят суспензии и эмульсии. Например, в глинистой суспензии вода — дисперсионная среда, а частицы глины — дисперсная фаза. В молоке, которое представляет собой эмульсию, дисперсионная среда — также вода, а дисперсная фаза — частицы жира. Грубодисперсные системы неоднородны и непрозрачны. Неоднородность их заметна невооруженным глазом. Дисперсную фазу из этих систем можно выделить фильтрованием или другими способами.

Коллоидные растворы, или *золи*, — это дисперсные системы с диаметром частиц от 100 до 1 нм. Известны коллоидные растворы кремниевой кислоты, сульфида мышьяка (III), гидроксида железа (III) и др. Все золи прозрачны, неоднородность их нельзя обнаружить невооруженным глазом или с помощью обычного микроскопа. Однако она может быть установлена с помощью эффекта Тиндаля или ультрамикроскопа.

Эффект Тиндаля наблюдается, когда через коллоидный раствор, находящийся в темноте, пропускают пучок сходящихся световых лучей. Коллоидные частицы рассеивают свет и в жидкости возникает освещенный конус — наблюдается опалесценция. В ультрамикроскопе коллоидные частицы можно обнаружить по светорассеянию попадающих на них лучей, так как раствор освещается сбоку. Подобно этому на пути солнечного луча в затемненной комнате заметно мерцание отдельных пылинок.

Истинные растворы представляют собой молекулярно-ионные системы с диаметром частиц меньше 1 нм; при таких размерах частиц исчезает разница между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Это растворы совершенно однородны и "оптически пустые" — неоднородность их не обнаруживается даже с помощью ультрамикроскопа.

Различают дисперсионные и конденсационные способы получения коллоидных растворов.

Дисперсионные способы состоят в диспергировании, т.е. измельчении, крупных частиц вещества. При достаточно продолжительном соприкосновении яичного белка, желатина или гуммиарабика с водой получают коллоидные растворы этих веществ. Однако чаще приходится дробить вещество при помощи коллоидной мельницы. Так получают в технике коллоидные растворы некоторых красок, наполнителей для бумаг и резины.

Конденсационные способы получения коллоидных растворов называют так потому, что образованию коллоидных частиц предшествует получение молекул (или атомов) вещества, которые затем конденсируются в более крупные агрегаты. Например, если через погруженные в воду серебряные проволочки пропускать электрический ток, то возникает электрическая дуга, под действием которой металл испаряется в виде атомов. Затем они конденсируются в крупные частицы и получается коллоидный раствор серебра.

Более распространен другой способ получения коллоидных растворов. Если через раствор мышьяковистой кислоты пропускать сероводород, то образуются молекулы сульфида мышьяка (III)

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = \boxed{As_2S_3} + 6H_2O$$

которые далее конденсируются в коллоидные частицы, и получается золь золотистого цвета. В уравнении реакции формулу вещества, образующего коллоидную частицу, заключают в рамку (или в квадратные скобки).

Если к кипящей дистиллированной воде прибавлять по каплям раствор хлорида железа (III), то идет гидролиз:

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons \boxed{Fe(OH)_3} + 3HCl$$

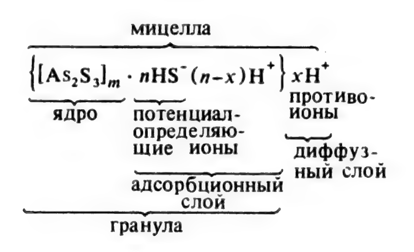
Молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы; полученный золь имеет цвет крепкого чая.

Размеры и форму коллоидных частиц изучают с помощью электронного микроскопа. Коллоидные частицы представляют собой сложные агрегаты, состоящие из многих атомов и молекул. Так, коллоидные частицы металлов содержат сотни атомов, коллоидная частица мыла объединяет от 20 до 50 молекул, а коллоидная частица гидроксида железа — 300—400 молекул.

Молекулы некоторых белков так же велики, как коллоидные частицы, и по этой причине не проходят через полупроницаемые перегородки (например, масса молекулы гемоглобина крови составляет 68 100 а.е.м). Такие молекулы ведут себя как коллоидные частицы.

Коллоидные растворы устойчивы: они не разрушаются долгое время, существуют месяцы и даже годы. Дисперсная фаза, состоящая из малорастворимых веществ, не выпадает в осадок, хотя, сталкиваясь, коллоидные частицы должны были бы слипаться, укрупняться, оседать под действием силы тяжести. Коллоидные частицы гидроксидов металлов, гемоглобина, некоторых красок заряжены положительно и передвигаются к катоду. Другие коллоидные частицы (металлов, сульфидов металлов) перемещаются к аноду и имеют отрицательный заряд. Все коллоидные частицы в растворе заряжены одноименно, чем и обусловлено их взаимное отталкивание, препятствующее укрупнению частиц и обеспечивающее устойчивость коллоидных систем.

Коллоидные частицы приобретают заряд, адсорбируя ионы электролитов из раствора. Выше говорилось, что коллоидный раствор сульфида мышьяка (III) получается при действии сероводорода на раствор мышьяковистой кислоты. При этом ядра коллоидных частиц адсорбируют своей поверхностью анионы HS^- из раствора и превращаются в отрицательно заряженные гранулы. Но в целом коллоидная мицелла остается электронейтральной, так как отрицательный заряд гранулы нейтрализуется притягиваемыми противоионами водорода H^+. Схема коллоидной мицеллы сульфида мышьяка (III)



Заряд гранулы коллоидной мицеллы зависит от условий ее образования. Например, при получении золя гидроксида железа (III) гидролизом хлорида железа (III) ядро сорбирует ионы Fe^{3+} (или FeO^+) и гранула заряжается положительно:

$$[Fe(OH)_3]_m \cdot xFe^{3+}$$

Из щелочного раствора ядро мицеллы сорбирует гидроксид-анионы и гранула приобретает отрицательный заряд:

$$[Fe(OH)_3]_m \cdot xOH^-$$

Чтобы вызвать коагуляцию золя, нужно создать условия, при которых гранулы будут терять заряд. Важнейшим методом разрушения золей является прибавление к ним так называемых *электролитов-коагуляторов*. При этом ион, вызывающий коагуляцию, должен иметь заряд, противоположный заряду самой гранулы. Например, если к золю гидроксида железа прибавить немного NaOH, то ионы OH^- нейтрализуют положительно заряженные гранулы:

$$[Fe(OH)_3]_m \cdot xFe^{3+} + 3xOH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)_3]_m \cdot xFe(OH)_3$$

Электронейтральные частицы золя $Fe(OH)_3$, сталкиваясь друг с другом, слипаются в более крупные агрегаты. Происходит коагуляция золя, а затем и оседание хлопьев гидроксида железа (III) — *седиментация*.

Аналогично коагулирует золь сульфида мышьяка (III) при добавлении кислоты, т.е. при введении ионов H^+:

$$[As_2S_3]_m \cdot xHS^- + xH^+ \rightleftharpoons [As_2S_3]_m \cdot xH_2S$$

В качестве электролитов-коагуляторов обычно предпочитают аммонийные соли, так как ион NH_4^+ не мешает выполнению анализа и может быть удален прокаливанием. Если же образующийся осадок не растворим в кислотах, то электролитом-коагулятором может служить хлороводородная кислота. Нередко осажденные вещества переходят в коллоидное состояние при промывании — *пептизация*. Такие осадки промывают не водой, а разбавленным раствором электролита-коагулятора, например соли аммония.

Другое условие коагуляции золей — н а г р е в а н и е. Катионы 3-й аналитической группы осаждают сульфидом аммония из нагретого раствора в присутствии гидроксида аммония и электролита-коагулято-

ра — хлорида аммония. Соблюдение этих условий предотвращает образование коллоидных растворов и обеспечивает полное осаждение ионов. Осадок промывают также разбавленным раствором хлорида или нитрата аммония.

Коагуляция происходит и при смешении коллоидных растворов с разноименно заряженными гранулами (например, золей сульфида мышьяка и гидроксида железа), при испарении растворителя, вымораживании, действии радиоактивного излучения.

При коагуляции некоторых золей в осадок увлекается много растворителя. Их называют *лиофильными* (от греческого — "любящие жидкость") или, если растворителем служит вода, *гидрофильными*. К лиофильным относят коллоидные растворы белка, желатина, животного клея, крахмала и других веществ. Коагулируют они с образованием *студня*, или *геля*. Соответственно и процесс их коагуляции называют *застудневанием* или *желатинизацией*. При хранении гели "стареют" — уменьшаются в объеме, выделяют растворитель, т.е. происходит *синерезис*. Но лиофильные коллоиды обратимы; при устранении условий, вызвавших коагуляцию, и добавлении растворителя гель снова превращается в золь (например, у желатина, животного клея). Процесс, обратный коагуляции, называют *пептизацией*.

Иногда при коагуляции золей осаждаются порошки или хлопья, почти не удерживающие растворителя. Так ведут себя *лиофобные* (от греческого — "не любящие жидкости") коллоиды или в случае водных растворов — *гидрофобные*. К ним относятся золи металлов, сульфидов металлов, некоторых солей. Коагуляция лиофобных (гидрофобных) золей необратима.

Коллоидное состояние вещества чаще всего осложняет анализ, влечет за собой ошибки. Но иногда свойство соединения образовывать золи используют для повышения чувствительности или селективности реакций. Некоторые гидроксиды дают плохо различимые коллоидные осадки. В этих случаях к раствору прибавляют немного красителя. Коллоидные частицы получающегося гидроксида адсорбируют краситель и осадок становится хорошо заметным.

Катионы 2-й и 3-й аналитических групп, а также ион Mg^{2+} образуют с анионом PO_4^{3-} малорастворимые осадки. Поэтому присутствие в растворе иона PO_4^{3-} мешает отделению ионов 3-й группы от 2-й. Иногда ионы PO_4^{3-} удаляют с помощью метаоловянной кислоты H_2SnO_3, которая, находясь в коллоидном состоянии, адсорбирует ионы PO_4^{3-} на своей поверхности, а выпадая в осадок, выводит их из раствора.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что такое золь и гель?

2. Изобразите коллоидные мицеллы гидроксида железа (III), сульфида мышьяка (III), кремниевой кислоты.

3. Приведите примеры разрядки коллоидных мицелл под действием электролитов-коагуляторов.

4. Что такое коагуляция, седиментация, пептизация?

5. Как предотвратить образование коллоидных растворов при осаждении ионов и промывании пептизирующихся осадков?

ГЛАВА VI

РАЗДЕЛЕНИЕ, ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В химическом анализе используют не только реакции обнаружения или определения ионов, но также реакции отделения их друг от друга. Для отделения, выделения (идентификации) и концентрирования веществ или ионов применяют особые методы. К ним относятся химические методы фракционного осаждения и соосаждения, различные виды хроматографии, экстракция органическими растворителями, возгонка, дистилляция (т.е. отгонка летучих компонентов).

§ 1. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И СООСАЖДЕНИЯ

Химическое фракционное осаждение[1] (гл. IV, § 4) применяют для разделения смесей ионов, образующих однотипные соли различной растворимости, такие, как сульфаты и хроматы бария и кальция, сульфиды ряда металлов (при определенном pH раствора).

В качественном химическом анализе для разделения смесей катионов служат неорганические групповые реагенты (см. табл. 6).

Для концентрирования ионов используют соосаждение — один из наиболее простых и эффективных методов. В раствор, содержащий следы определяемого иона, вводят катион (или анион), который и осаждают подходящим реактивом в виде малорастворимого соединения. При этом соосаждаются и следы определяемого иона. Таким

---

[1] **Жукова Л.А.** Теория статического и динамического осаждения и соосаждения ионов. М., 1981.

образом, получающийся осадок является *коллектором*, т.е. собирателем определяемых ионов. Установлено, что чем меньше концентрация обнаруживаемого иона в растворе, тем полнее он сорбируется коллектором. Причины соосаждения определяемых ионов с коллекторами различны: адсорбция соосаждаемых ионов (или соединений) на поверхности частиц коллектора, ионный обмен, образование твердых растворов.

В аналитической практике используют малорастворимые соосадители, как неорганические (гидроксиды алюминия и железа), так и органические (производные метилового фиолетового, метилового оранжевого, нафталина и др.). Предпочтение отдается органическим соосадителям, которые позволяют выделять определяемые ионы из растворов с концентрацией до $1:10^{13}$ и характеризуются высокой селективностью. Кроме того, органические соосадители легче удаляются озолением.

Метод соосаждения используют при определении содержания урана в морской воде. Непосредственное определение урана в воде или в ее сухом остатке невозможно. Однако с помощью неорганических соосадителей удается концентрировать уран из морской воды. Наилучшие результаты дает применение в этих целях некоторых органических соосадителей (метод В.И. Кузнецова). Осадок отфильтровывают и озоляют, выделенный из морской воды уран оказывается в золе.

§ 2. ПРИМЕНЕНИЕ ОСАДОЧНОЙ СОРБЦИИ

Осадочная сорбция[1] (хроматография) основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси при соприкосновении с реактивами, нанесенными на дисперсный носитель.

Реактив-осадитель образует с компонентами анализируемой смеси осадки, которые из-за различной растворимости располагаются в определенной последовательности по высоте колонки (гл. XXXII), § 18).

Осадочную хроматографию используют главным образом для разделения электролитов (ионов); применительно к анализу неэлектролитов метод мало изучен.

---

[1] **Ольшанова К.М., Копылова В.Д., Морозова Н.М.** Осадочная хроматография. М., Изд-во АН СССР, 1963.

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА

Для концентрирования ионов методом ионного обмена используют так называемые ионообменные смолы (иониты). Одни из них поглощают из раствора катионы и называются катионами, другие сорбируют анионы и именуются анионитами.

Катиониты содержат активные функциональные группы $—SO_3H$, —COOH или —OH (фенольная группа), которые прочно связаны со скелетом смолы. Подвижными, т.е. обменными, остаются только ионы водорода этих групп (Н-форма катионита) или заместившие их катионы (солевая форма). У анионитов обменными являются гидроксид-ионы $RNH_3^+ - OH^-$. Из смол отечественного производства чаще всего применяют катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-23 и аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17[1]. Ионный обмен подчиняется закону действующих масс и происходит в эквивалентных количествах.

Сущность катионного обмена можно выразить схемой

$$nRH + Me^{n+} \rightleftharpoons R_nMe + nH^+$$

где R — нерастворимая органическая матрица смолы; Me^{n+} — катион, присутствующий в растворе (Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} и др.).

Как правило, чем больше заряд катиона и чем меньше его радиус, тем прочнее он удерживается катионитом.

Сущность анионного обмена выражается схемой

$$nROH + A^{n-} \rightleftharpoons R_nA + nOH^-$$

где R — нерастворимая органическая матрица анионита; A^{n-} — анион, присутствующий в растворе (Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.). Например:

$$2ROH + SO_4^{2-} \rightleftharpoons R_2SO_4 + 2OH^-$$

Ионный обмен широко используют для концентрирования катионов и анионов из разбавленных растворов. Для этого сначала большой объем очень разбавленного раствора (несколько литров) пропускают через слой катионита, сорбирующего все катионы. Затем вытесняют их из катионита возможно меньшим объемом хлороводородной кислоты, т.е. получают фильтрат объемом в несколько миллилитров. Таким образом удается повысить концентрацию определяемых ионов в десятки и сотни раз. Ионный обмен наряду с другими

---

[1] **Рябчиков Д.И., Цитович И.К.** Ионообменные смолы и их применение. М., Изд-во АН СССР, 1962.

методами (экстрагирование, дистилляция, электролиз, зонная плавка) приобрел большое значение в техническом анализе для концентрирования примесей перед определением их в сверхчистых материалах. Это позволяет увеличить чувствительность оптических методов анализа.

В сельскохозяйственном анализе ионнообменное концентрирование применяют перед количественным определением микроэлементов или "инсектофунгицидных" ионов.

В качественном анализе ионы концентрируют перед выполнением микрокристаллоскопических реакций. Процесс ведут либо в статических условиях, вносят зерна ионита в исследуемый раствор, либо в динамических, пропуская анализируемый раствор через "колонку" — трубку, наполненную ионитом. При этом каждое зерно ионита накапливает в себе обнаруживаемый ион.

Концентрирование ионов в статических условиях несложно. Переносят 2—3 мл испытуемого раствора в фарфоровый тигель. Для поглощения катионов прибавляют 35—40 набухших зерен катионита (КУ-2, КУ-1 или КУ-23) в виде двух капель суспензии, а для извлечения анионов — такое же количество зерен анионита (АВ-17, АВ-16 или ЭДЭ-10П). Перемешивают содержимое тигля стеклянной палочкой 5 мин, сливают жидкость, а зерна ионита, адсорбировавшие обнаруживаемый ион, помещают в каплю реактива и наблюдают форму и цвет образовавшихся кристаллов. Этот метод позволяет повысить чувствительность многих реакций в десятки раз (табл. 4).

Таблица 4. **Повышение чувствительности реакций с помощью Н-катионов**

Обнаруживаемый ион	Образующееся соединение	Чувствительность реакции (минимальная концентрация)			Кратность повышения чувствительности реакции
		без применения катионита	с использованием катионита		
			в статических условиях	в динамических условиях	
K^+	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	1:7 000	1:350 000	-	50
Mg^{2+}	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$	1:80 000	-	1:3 000 000	38
Ba^{2+}	$BaCrO_4$	1:12 500	-	1:100 000	8
Ba^{2+}	BaC_2O_4	1:2 000	1:25 000	-	12,5
Ca^{2+}	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1:25 000	1:1 000 000	-	40
Zn^{2+}	$Zn[Hg(SCN)_4]$	1:10 000	1:160 000	1:1 000 000	16–100
Co^{2+}	$Co[Hg(SCN)_4]$	1:5 000	-	1:200 000	40
Cu^{2+}	$Cu[Hg(SCN)_4]$	1:10 000	1:400 000	1:1 000 000	40–100

§ 4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ И ДРУГИХ МЕТОДОВ

Экстрагирование — это извлечение вещества из водного раствора органическим растворителем, обладающим ограниченной растворимостью в воде (хлороформом, тетрахлоридом углерода, бензолом). Используется лучшая растворимость извлекаемого вещества в органическом растворителе, чем в воде. Экстрагирование веществ сочетают с фотометрией, полярографией и другими методами анализа.

По закону распределения в равновесной системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей (т.е. двух фаз), имеющих поверхность раздела, отношение концентраций (или активностей) растворенного в них вещества остается (при неизменной температуре) постоянной величиной, называемой *коэффициентом распределения*:

$$c_1/c_2 = a_1/a_2 = K.$$

Коэффициент распределения обычно мало зависит от абсолютного количества растворенного вещества.

Экстракция складывается из следующих основных операций: приведения исходной смеси вещества в контакт с экстрагентом, механического разделения образовавшихся фаз, удаления и регенерации экстрагента из каждой фазы. Регенерация может осуществляться при помощи выпаривания, дистилляции, кристаллизации.

Применяемый экстрагент должен отличаться хорошей селективностью, большей плотностью, легкой регенерируемостью, химической инертностью, малой летучестью и безвредностью для аналитика.

Экстракция получила широкое распространение вследствие возможности работать при низких температурах, высокой эффективности, простоте используемой аппаратуры и возможности автоматизировать процесс.

В аналитической химии наиболее распространено экстракционное концентрирование и разделение смесей металлов в виде хелатов. Для получения хелатов применяют такие полидентантные реагенты, как дитизон, купферон и 8-оксихинолин. При этом образуются координационно-насыщенные нейтральные хелаты, экстрагируемые многими органическими растворителями.

Помимо экстракции внутрикомплексных соединений (хелатов), в целях химического анализа применяют экстрагирование гетерополикислот, металлсодержащих кислот, и других соединений.

Коэффициенты распределения соединений различных классов зависят от природы растворителя, pH раствора и других параметров эксперимента.

Различают несколько механизмов экстракционного разделения смесей элементов. Академик Ю.А. Золотов разработал теорию экстракции хелатов, предложил гидратно–сольватный механизм экстракции, использовал в теории экстрации ряд положений координационной химии. Предложив новые экстрагенты, он разработал методы концентрирования элементов и разделения смесей металлов, пригодные для анализа веществ высокой чистоты.

К достоинствам экстракционного метода относят возможность совмещения разделения смесей элементов с одновременным их количественным определением. Нередко экстрагируемое соединение бывает окрашено и оптическая плотность экстракта пропорциональна концентрации элемента. Поэтому, измеряя плотность окраски раствора, определяют концентрацию вещества.

На экстрагировании определяемого вещества из водной фазы несмешивающимся с ней органическим растворителем основаны химико-спектральные методы анализа: фотометрический, флуорометрический, эмиссионный спектральный, пламенно–фотометрический, атомно–абсорбционный и др.

Для практического разделения смесей веществ методом экстракции нередко пользуются простой делительной воронкой. Если необходимо многократное экстрагирование, применяют специальную аппаратуру — экстракторы различных конструкций.

Рассмотрим несколько примеров.

Ионы железа (III) из водных растворов HCl чаще всего экстрагируют диэтиловым эфиром в виде железохлороводородной кислоты $H[FeCl_4]$ желтого цвета. Это позволяет отделить железо от других элементов, не образующих хлоридных комплексов.

Тиоцианатные комплексы железа или кобальта экстрагируют смесью изоамилового спирта и диэтилового эфира.

Катионы многих металлов (железа, кобальта, никеля, меди, цинка и др.) образуют в водных растворах комплексные соединения с органическими реагентами дитизоном, купфероном, оксихинолином (гл. II, § 5). Эти комплексные соединения экстрагируют диэтиловым эфиром, хлороформом, тетрахлоридом углерода.

Сублимацию (возгонку) используют для разделения обычно в тех условиях, когда вещество улетучивается при сравнительно низкой температуре, как, например I_2, хлорид железа (III) в токе хлороводорода.

Методом **дистилляции** (отгонки) отделяют летучие соединения или вещества, которые легко перевести в летучие (фтороводород, оксид углерода (IV), соединения мышьяка).

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА VII

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Проблемы этого раздела аналитической химии — обоснование метода определения качественного состава анализируемой пробы (вещества или смеси веществ) по аналитическому сигналу. Качественный анализ может использоваться для идентификации в исследуемом объекте атомов (элементный анализ), молекул (молекулярный анализ), простых или сложных веществ (вещественный анализ), фаз гетерогенной системы (фазовый анализ). Задача качественного неорганического анализа обычно сводится к обнаружению катионов и анионов, присутствующих в анализируемой пробе. Качественный анализ необходим для обоснования выбора метода количественного анализа того или иного материала или способа разделения смеси веществ.

Качественный химический анализ используют в сельскохозяйственном производстве и при решении проблем защиты окружающей среды. В агрохимической службе он применяется для распознавания минеральных удобрений, а в контроле загрязненности окружающей среды — для обнаружения пестицидных остатков.

§ 1. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И СПОСОБЫ ИХ ВЫПОЛНЕНИЯ

Поскольку анализируемые вещества могут находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях, качественные аналитические реакции выполняют "сухим" и "мокрым" способами (газометрическое определение чаще применяют в количественном анализе).

Анализ *сухим* способом осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол ("пер-

лов") и рассмотрение металлических "корольков". Эти приемы называют *пирохимическими* (от греч. "пир" — огонь).

Выполняя пробы *окрашивания пламени*, исследуемое вещество на петле платиновой (или нихромовой) проволочки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента (табл. 5).

Таблица 5. **Окрашивание пламени некоторыми элементами**

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Натрий	Ярко-желтый	Барий	Желто-зеленый
Калий	Фиолетовый	Медь	Ярко-зеленый
Кальций	Кирпично-красный	Бор	-"-
Стронций	Карминово-красный	Свинец и мышьяк	Бледно-голубой

Окрашенные стекла, или *перлы*, приготовляют сплавлением исследуемого вещества с $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (или с гидрофосфатом натрия-аммония $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$) в ушке платиновой проволоки над пламенем. Окраска перла указывают на присутствие того или иного металла. Например, хром окрашивает перл в зеленый цвет, кобальт — в синий, марганец — в фиолетовый.

Корольки металлов получают при прокаливании анализируемых минералов на древесном угле с помощью паяльной трубки. По их внешнему виду можно судить о составе испытуемого материала.

В 1898 г. Ф.М. Флавицкий предложил *метод растирания* твердого анализируемого вещества с твердым реактивом. Метод применим в тех случаях, когда при растирании порошков образуются окрашенные соединения или выделяются газообразные вещества. Например, при растирании в фарфоровой ступке нескольких кристаллов сульфата кобальта (II) с твердым тиоцианатом аммония появляется синяя окраска комплексной соли $(NH_4)_2[Co(SCN)_2SO_4]$:

$$CoSO_4 + 4NH_4SCN = (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + (NH_4)_2SO_4$$

Если исследуемое вещество содержит железо (III), то при растирании с тиоцианатом аммония появляется красно-бурое окрашивание $Fe(SCN)_3$.

При растирании смеси соли аммония с $Ca(OH)_2$ выделяется аммиак, обнаруживаемый по характерному запаху. Метод растирания, позволяющий работать с очень небольшими количествами веществ, применяется в полумикро- и микрохимическом анализе.

Анализ сухим способом используют главным образом в полевых условиях для качественного или полуколичественного исследования минералов и руд.

В лабораторных условиях наибольшее применение получили реакции, происходящие в растворах. Исследуемое вещество должно быть сначала переведено в раствор, в котором обнаруживают те или иные ионы.

Не все химические реакции пригодны для качественного анализа. *Аналитическими* являются те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс связан с выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

§ 2. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИТИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ, ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ

В аналитической работе обычно используют химические реакции, протекающие достаточно быстро и полно. Не все химические реакции удовлетворяют этим требованиям. Выбирая реакции для химического анализа, руководствуются законом действующих масс и представлениями о химическом равновесии в растворах (гл. I, § 1).

Выполняя аналитическую реакцию, соблюдают условия, которые определяются свойствами получающегося продукта. При несоблюдении этих условий результат не может считаться достоверным.

Одним из условий является с р е д а. Например, нельзя обнаруживать ион Ca^{2+} действием оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ в присутствии сильной кислоты, так как оксалат кальция CaC_2O_4 растворим в сильных кислотах. Осадок хлорида серебра AgCl, растворимого в NH_4OH, не может быть получен в аммиачной среде. Если осадок какого-либо вещества, например $KHC_4H_4O_6$, выпадает только в нейтральной среде, то анализируемый раствор сначала нейтрализуют кислотой или щелочью.

Другим условием выполнения реакций является поддержание необходимой т е м п е р а т у р ы раствора. Большинство аналитических реакций выполняют при комнатной температуре или при охлаждении пробирки водой под краном. Это необходимо, например, при осаждении гексагидроксостибиата (V) натрия $Na[Sb(OH)_6]$ или гидротартрата калия. Некоторые реакции требуют нагревания до определенной температуры. Так, обнаружение иона NH_4^+ действием щелочи на исследуемый раствор выполняют при нагревании.

Не менее важна достаточно высокая к о н ц е н т р а ц и я обна-

руживаемого иона в растворе (гл. IV, § 3). Если образующееся соединение малорастворимо и выпадает в осадок при очень небольшой концентрации обнаруживаемого иона, то говорят, что реакция высокочувствительна. Если же образующееся соединение заметно растворимо в воде, то реакцию считают малочувствительной. Такие реакции удаются лишь при сравнительно высокой концентрации обнаруживаемого иона в анализируемом растворе (или при образовании в растворе окрашенного соединения). Понятие о чувствительности распространяют не только на реакции, связанные с выпадением осадков, но и на все другие аналитические реакции, каким бы внешним эффектом они не сопровождались. Порог чувствительности реакций характеризуют количественно при помощи обнаруживаемого минимума.

Обнаруживаемый минимум — это наименьшее количество иона, которое удается обнаружить с помощью данной реакции (при соблюдении необходимых условий). Выражают обнаруживаемый минимум в миллионных долях грамма — микрограммах (1 мкг = 10^{-6} г). Например, при обнаружении иона K^+ в виде гексахлороплатината (IV) калия $K_2[PtCl_6]$ обнаруживаемый минимум составляет 0,1 мкг.

В качественном анализе применяют только те реакции, обнаруживаемый минимум которых не превышает 50 мкг.

Порог чувствительности сильно зависит от условий выполнения реакций, концентрации реактивов, продолжительности их действия, внешнего эффекта, температуры, присутствия посторонних веществ и т.д.

Помимо чувствительности, большое значение имеет селективность реакции. *Селективные*, или *избирательные*, реакции, дают сходный внешний эффект с несколькими ионами. Например, оксалат аммония образует осадки с катионами Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, и др. Чем меньше таких ионов, тем более выражена избирательность (селективность) реакции.

Иногда посторонний ион присутствуя в растворе, не взаимодействует непосредственно с прибавляемым реактивом, но понижает чувствительность выполняемой реакции.

Чтобы устранить влияние посторонних ионов, пользуются так называемыми *маскирующими средствами*, которые переводят мешающие ионы в малодиссоциирующие или комплексные соединения. Концентрация посторонних ионов в растворе сильно понижается и помехи устраняются (гл. II, § 3), повышается селективность обнаружения иона.

Специфической называют такую реакцию, которая позволяет обнаружить ион в присутствии других ионов. Например, специфична реакция обнаружения иона NH_4^+ действием щелочи при нагревании,

так как в этих условиях аммиак может выделяться только из солей аммония:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$$

Специфична реакция на иод с крахмалом. Можно считать специфическими также реакцию образования кроваво-красного иона $[Fe(SCN)]^{2+}$ при действии тиоцианата на Fe^{3+} и реакцию обнаружения нитрит-иона реактивом Грисса—Илосвая (гл. XII, § 4). Однако специфических реакций сравнительно немного.

§ 3. ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Селективные и специфические реакции позволяют обнаруживать ион в отдельной порции анализируемого раствора. При этом последовательность обнаружения ионов может быть произвольной. *Обнаружение ионов с помощью специфических и селективных реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности, называют дробным анализом.* Метод дробного анализа, разработанный Н.А. Тананаевым и другими учеными, освобождает от необходимости пользоваться сероводородом для разделения ионов[1].

Дробный анализ применяют агрохимические и заводские лаборатории, особенно в тех случаях, когда состав исследуемого материала хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей. Если же используемые реакции не селективны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удается, то в этом случае применяют так называемый *систематический ход* анализа.

Систематический ход анализа — определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы.

Допустим, что раствор нужно испытать на присутствие катиона Ca^{2+}, но в нем одновременно может содержаться и ион Ba^{2+}. Катион Ca^{2+} принято обнаруживать в виде оксалата:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

Эта реакция достаточно чувствительна, но не селективна, так как оксалат аммония дает белый кристаллический осадок не только с Ca^{2+}, но также с Ba^{2+} и другими ионами. Поэтому прежде чем обнаруживать катион Ca^{2+}, необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион Ba^{2+}. Последний можно обнаружить в отдельной пор-

---

[1] **Мурашова В.И., Тананаева А.Н., Ховякова Р.Ф.** Качественный химический дробный анализ. М., 1976.

ции раствора, действуя дихроматом калия, с которым Ba^{2+} дает характерный желтый осадок:

$$2Ba^{2+} + H_2O + Cr_2O_7^{2-} = 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Присутствие иона Ca^{2+} не мешает обнаружению иона Ba^{2+} этой реакцией, так как хромат кальция $CaCrO_4$ хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из концентрированных растворов солей кальция). Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион Ba^{2+} отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаруживать катион Ca^{2+}, действуя оксалатом аммония. Если же катион Ba^{2+} присутствует, то прежде чем обнаруживать Ca^{2+}, следует полностью удалить из раствора ионы Ba^{2+}. Для этого на весь раствор действуют избытком хромата (или дихромата) калия, убеждаются, что ионы Ba^{2+} полностью осаждены в виде хромата бария и, отделив осадок, обнаруживают катионы Ca^{2+}.

Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только *реакции обнаружения* отдельных ионов, но также и *реакции отделения* их друг от друга.

Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости аналогичных солей (например, $BaCrO_4$ и $CaCrO_4$). Иногда в этих целях используют и различную летучесть соединений. Так, отделяют катионы NH_4^+ от ионов Na^+, K^+ и Mg^{2+} выпариванием раствора и прокаливанием сухого остатка. При этом соли аммония разлагаются, улетучиваются, а соединения Na^+, K^+ и Mg^{2+} остаются.

Отделяя один ион от другого, нужно внимательно следить за полнотой разделения, без которой результаты будут ошибочными. Например, при неполном удалении иона NH_4^+ можно в дальнейшем "переоткрыть" K^+ и Na^+, так как с реактивами на эти катионы взаимодействуют и соли аммония. Полноту удаления мешающего иона проверяют в каждом случае специальной пробой.

Систематический анализ не следует противопоставлять дробному: эти методы взаимно дополняют друг друга. Каждый из них имеет свою область применения.

§ 4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА КАК ОСНОВА АНАЛИТИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ИОНОВ. ГРУППОВЫЕ РЕАГЕНТЫ

Периодический закон Д.И. Менделеева сыграл важнейшую роль в развитии аналитической химии. Более того, сульфидная классификация катионов, основанная на различной растворимости сульфидов,

органически связана с периодической системой элементов (табл. 6), со структурой электронной оболочки.

Т а б л и ц а 6. **Сульфидная классификация катионов**

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды не растворимы в воде (или разлагаются водой с образованием нерастворимых в ней гидроксидов)		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты не растворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах (или разлагаются водой с образованием растворимых в кислотах гидроксидов)	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	
1-я группа Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Mg^{2+} и др.	**2-я группа** Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и др.	**3-я группа** Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и др.	**4-я группа** *1-я подгруппа* - хлориды не растворимы в воде: Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} *2-я подгруппа* - хлориды растворимы в воде: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}	**5-я группа** Сульфиды растворимы в Na_2S: Hg^{2+}, As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV) и др.
Группового реагента нет	Групповой реагент **$(NH_4)_2CO_3$**	Групповой реагент **$(NH_4)_2S$**	Групповой реагент **H_2S** в присутствии **HCl** Реагент, осаждающий 1-ю подгруппу - **HCl**	Групповой реагент **Na_2S**

П р и м е ч а н и е. Карбонат магния, отнесенный к 1-й группе, растворяется только в присутствии солей аммония.

В ходе систематического анализа ионы выделяют из сложной смеси не по одному, а небольшими группами, пользуясь одинаковым отношением их к некоторым реактивам.

Реактивы, позволяющие выделить из сложной смеси группу ионов, называют групповыми. Например, катионы Ag^+, Pb^{2+} и Hg_2^{2+} образуют с анионами Cl^- малорастворимые хлориды $AgCl$, $PbCl_2$ и Hg_2Cl_2, тогда как хлориды всех других распространенных катионов хорошо растворимы в воде. Поэтому, действуя на анализируемый раствор анионом Cl^- хотя бы в виде хлороводородной кислоты, можно осадить Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} и, таким образом, отделить их от остальных катионов.

Иногда действие группового реагента состоит не в осаждении, а, наоборот, в растворении каких-нибудь составных частей осадка. При этом некоторые катионы переходят в раствор. Так, если в осадке одновременно находятся сульфиды многих катионов, то, действуя сульфидом натрия, можно перевести в раствор только ртуть (II), мышьяк, сурьму и олово. В данном случае Na_2S также является групповым реагентом.

Удобство применения групповых реагентов заключается в том, что они позволяют сложную аналитическую задачу разделить на несколько более простых. Кроме того, если групповой реагент не дает осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы катионов.

Принятая в настоящем учебнике классификация катионов (табл. 6) совпадает в общих чертах с классификацией, предложенной Н.А. Меншуткиным (1871). Все катионы подразделяются в ней на пять аналитических групп по растворимости образуемых ими карбонатов, сульфидов, хлоридов и гидроксидов.

При систематическом анализе последовательность выделения аналитических групп из раствора обратна их нумерации. Первыми выделяют катионы четвертой и пятой групп, катионы же первой группы анализируют в последнюю очередь.

Аналитическая классификация катионов тесно связана с электронными структурами ионов. Так, катионы 1-й и 2-й аналитических групп, а также катионы 3-й группы, осаждаемые сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ в виде гидроксидов, отличаются законченными 2- или 8-электронными внешними уровнями. У катионов 3-й, 4-й и 5-й аналитических групп, дающих малорастворимые сульфиды, имеются либо законченные 18-электронные внешние уровни, либо незаконченные, но переходные от 8- к 18-электронным структурам, либо (18 + 2)-электронные внешние уровни.

Среди катионов с незавершенным внешним электронным уровнем одни имеют на предыдущем уровне 8 электронов, образуют сульфиды, растворимые в кислотах, и относятся к 3-й аналитической группе, а другие содержат на предвнешнем уровне 18 электронов, образуют не

растворимые в кислотах сульфиды и относятся к 4-й и 5-й аналитическим группам.

Электронные формулы натрия $1s^22s^2p^63s^1$ и калия $1s^22s^2p^63s^2p^64s^1$ показывают, что эти элементы, образующие катионы 1-й аналитической группы, являются *s*-элементами и имеют на внешнем уровне конфигурацию электронов s^1.

Элементы кальций $1s^22s^2p^63s^2p^64s^2$, стронций $1s^22s^2p^63s^2p^6d^{10}4s^2p^65s^2$ и барий $1s^22s^2p^63s^2p^6d^{10}4s^2p^6d^{10}5s^2p^66s^2$, образующие катионы 2-й аналитической группы, также *s*-элементы, но с электронной конфигурацией внешнего уровня s^2.

В 3-ю аналитическую группу входят катионы хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и цинка, т.е. *d*-элементов 4-го периода, а также катионы амфотерного алюминия — *p*-элемента 3-го периода.

К 4-й аналитической группе относятся катионы *d*-элементов — меди, серебра, кадмия и ртути, а также катионы свинца и висмута, т.е. *p*-элементов 6-го периода.

Мышьяк, сурьма и олово, образующие катионы 5-й аналитической группы, — это *p*-элементы 4-го и 5-го периодов.

Отступления от закономерностей связаны с отнесением отдельных катионов к той или иной группе для удобства анализа. Например, исходя из положения магния в периодической системе катион Mg^{2+} следовало бы причислить к 2-й аналитической группе. Карбонат магния, как и карбонаты катионов 2-й группы, мало растворим в воде. Однако в отличие от них он растворяется в избытке солей аммония. Поэтому ион Mg^{2+} не может быть полностью осажден действием карбоната аммония. Разделяют катионы 1-й и 2-й групп в присутствии хлорида аммония, оставляя, таким образом, ион Mg^{2+} в растворе с катионами 1-й группы. Таковы причины отнесения Mg^{2+} к 1-й аналитической группе.

Существует, кроме того, кислотно-основная классификация ионов и основанный на ней бессероводородный метод анализа катионов[1], фосфатная классификация и др.

§ 5. МАКРО-, ПОЛУМИКРО-, МИКРО- И УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗ

В зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения операций аналитические методы подразделяют на *макро-*, *микро-*, *полумикро-* и *ультрамикрометоды*.

---

[1] Бессероводородные методы качественного полумикроанализа/Под ред. А.П. Крешкова. М., 1971.

Для проведения анализа *макрометодом* берут сравнительно большие количества веществ, например 1—10 г сухого материала или 10—100 мл раствора. При этом реакции выполняют в обычных пробирках; получающиеся осадки отделяют от раствора фильтрованием и промывают их на бумажных фильтрах.

При анализе *микрометодом* требуется приблизительно в 100—1000 раз меньше сухого вещества или раствора (1 мг сухого вещества или 0,1 мл раствора). Реакции при этом выполняют микрокристаллоскопическим или капельным методом (или просто на стеклянной пластинке). Микрокристаллоскопический анализ, предложенный Т.Е. Ловицем (1798), состоит в обнаружении ионов по форме и цвету образующихся при реакции кристаллов, которые рассматривают под микроскопом. Например, о присутствии в растворе ионов K^+ судят по образованию кристаллов гексахлороплатината (IV) калия $K_2[PtCl_6]$ — лимонно-желтых октаэдров, сильно преломляющих свет. Выполняют микрокристаллоскопические реакции обычно на предметных стеклах. В развитии этого метода большую роль сыграли П.Н. Ахматов, Д.С. Белянкин, И.М. Коренман, Ф. Файгль[1].

При капельном анализе, предложенном Н.А. Тананаевым (1920), используют реакции, идущие с изменением окраски раствора или с образованием цветных осадков. На полоску фильтровальной бумаги наносят в той или иной последовательности капли испытуемого раствора и реагентов и наблюдают цвет пятна. Иногда капельные реакции выполняют на часовом стекле, специальной пластинке с углублениями, в фарфоровом тигле. Капельный метод позволяет обнаруживать одновременно несколько ионов, присутствующих в смеси. Так, если на фильтровальную бумагу, пропитанную хлоридом железа (III), нанести каплю раствора, содержащую ионы SCN^- и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, то в центре капли появится синее пятно берлинской лазури, окаймленное красной зоной тиоцианата железа. Таким образом, удается обнаружить ионы SCN^- и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при совместном их присутствии.

Промежуточное положение между макро- и микроанализом занимает *полумикрометод* качественного химического анализа. Для полумикроанализа берут исследуемого вещества в 20—25 раз меньше, чем при макроанализе, т.е. около 50 мг сухого материала или 1 мл раствора. При этом сохраняется систематический ход макроанализа с последовательным разделением на группы и обнаружением отдельных ионов.

Однако для работы с малыми количествами веществ необходимы специальная аппаратура и особая техника выполнения аналитических

---

[1] **Коренман И.М.** Микрокристаллоскопия. М., 1955.

операций. Полумикроанализ позволяет уменьшить расход реактивов, ускорить выполнение определений, избежать загрязнения воздуха лаборатории вредными газами. При достаточно тщательной работе он дает вполне надежные результаты.

Среди микроаналитических методов различают, кроме того, *ультрамикроанализ*, *субмикроанализ* и *субультрамикроанализ*. Эти методы стали интенсивно развиваться в связи с потребностями радиохимии и получением изотопов лабораторным синтезом (табл. 7).

Т а б л и ц а 7. **Классификация методов анализа**

Наименование		Количество исследуемого вещества	
старое	новое	масса, г	объем, мл
Микроанализ	Грамм-метод	1-10	10-100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05-0,5	1-10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	$0{,}001$-10^{-6}	$0{,}1$-10^{-4}
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	10^{-6}-10^{-9}	10^{-4}-10^{-6}
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	10^{-9}-10^{-12}	10^{-7}-10^{-10}
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	$< 10^{-12}$	$< 10^{-10}$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем сущность "сухого" и "мокрого" способов выполнения аналитических реакций?

2. Микрокристаллоскопическая реакция обнаружения Ca^{2+} в виде CaC_2O_4 удается уже с 0,001 мл 0,002 н. раствора $CaCl_2$. Чему равен обнаруживаемый минимум реакции?

Ответ: 0,04 мкг иона Ca^{2+}.

3. Какие реакции являются специфическими и какие селективными?

4. Каков состав анализируемого раствора, если отдельные порции его не дали осадков ни с HCl, ни с H_2S, ни с $(NH_4)_2S$, ни с $(NH_4)_2CO_3$?

5. В чем различие между макро-, микро- и полумикроанализом?

Г Л А В А VIII

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИКА ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

§ 1. ПОСУДА И РЕАКТИВЫ В КАЧЕСТВЕННОМ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗЕ

При полумикроанализе используют специальную посуду и оборудование.

Реактивные склянки вместимостью 10—15 мл, снабженные капельными пипетками, служат для хранения реактивов. Они имеют этикетки с формулами или названиями реактивов и располагаются в деревянном ящике-штативе.

В **цилиндрических пробирках** вместимостью 2—4 мл выполняют реакции с отдельными порциями анализируемого раствора, а большинство операций выполняют в **конических пробирках** для центрифугирования вместимостью 3—4 мл, в суженном конце их осадок образует более толстый слой.

Капиллярными пипетками отделяют раствор от осадка, а также прибавляют малые объемы реактивов. Использованные пипетки опускают в стакан с водой, чтобы не дать реактиву высохнуть в капилляре.

Стеклянными палочками перемешивают растворы, концы их оттянуты и оплавлены в виде шарика.

Некоторые реакции выполняют на часовых стеклах. Работая со сравнительно большими объемами растворов, пользуются химическими стаканами и микроколбами на 5—10 мл. В **фарфоровых чашках** и **тиглях** (вместимостью 5—10 мл) нагревают или выпаривают растворы, прокаливают сухие остатки.

Простейшая **водяная баня** состоит из химического стакана вместимостью 50 мл и металлической вставки с отверстиями для пробирок. Баню наполняют водой и нагревают на электрической плитке, пробирки с растворами погружают в горячую воду бани.

Дистиллированную воду хранят в **промывалках** вместимостью 50 мл.

Особое внимание уделяют чистоте посуды. Закончив анализ, пробирки тщательно моют ершом самого малого размера (или палочкой с ватным тампоном), промывают водопроводной водой и один раз — дистиллированной. Если обычным мытьем загрязнения не удаляются, посуду наполняют хромовой смесью (раствором дихромата калия в концентрированной серной кислоте) и оставляют на несколько минут. Затем, слив хромовую смесь, посуду промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой.

Все реактивы (за редким исключением) должны иметь квалификацию "чистый для анализа" (ч.д.а.) или "химически чистый" (х.ч.). Для анализа используют растворы с определенной нормальной концентрацией, которая показывает число моль-эквивалентов кислоты, основания или соли, содержащихся в 1 л раствора[1].

---

[1] Подробно см.: **Цитович И.К., Протасов** П.Н. Методика решения расчетных задач по химии. 4-е изд. М., 1983.

§ 2. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПЕРАЦИЙ В ПОЛУМИКРОАНАЛИЗЕ (САНТИГРАММ-МЕТОДЕ)

В полумикроанализе выполняют следующие операции.

Нагревание небольших объемов раствора на открытом огне недопустимо, жидкость может быть выброшена с паром. Поэтому до точки кипения растворы нагревают на водяной бане, а кипятят их в химических стаканах или фарфоровых тиглях на асбестированной сетке.

Осаждение обнаруживаемого иона чаще всего выполняют в конических (центрифужных) пробирках. Наливая в них небольшой объем анализируемого раствора, прибавляют пипеткой необходимое число капель реактива и тщательно перемешивают стеклянной палочкой после добавления каждой капли. Желателен небольшой избыток реактива, так как это понижает растворимость осадка и обеспечивает более полное осаждение (гл. IV, § 3).

Когда осаждаемое вещество, например гидроксид железа (III), может переходить в коллоидное состояние, содержимое пробирки нагревают на водяной бане (гл. V).

Если ионы осаждают из раствора газообразными реактивами (например, сероводородом), то газоотводную трубку прибора погружают в анализируемую жидкость до дна пробирки и медленно пропускают газ. Иначе большая часть сероводорода не вступит в реакцию. В полумикроанализе сероводород получают, нагревая смесь из 5 мас. д. парафина, 2 мас. д. серы и 1 мас. д. волокнистого асбеста в пробирке, укрепленной на штативе и снабженной пробкой с газоотводной трубкой.

Центрифугированием отделяют осадок от раствора. При быстром вращении центрифуги центробежная сила отбрасывает частицы осадка в суженный конец пробирки, а центрифугат (т.е. раствор) осветляется.

Пробу на полноту осаждения выполняют перед отделением центрифугата от осадка; к прозрачному центрифугату прибавляют еще каплю осаждающего реактива и, если раствор не мутнеет, считают полноту осаждения иона достигнутой.

Перенесение раствора (центрифугата) в другую пробирку выполняют пипеткой с резиновым колпачком, стараясь не задеть осадок. Когда центрифугата над осадком останется очень мало, пользуются капиллярной пипеткой (без резинового колпачка). Скорость заполнения капилляра центрифугатом регулируют наклоном пробирки.

Промывание осадка имеет особое значение: плохо промытый осадок содержит посторонние ионы, а это приводит к ошибочным результатам. Обычно осадок промывают дистиллированной водой, но иногда и разбавленным раствором осадителя. В пробирку с осадком приливают 0,5—1 мл промывной жидкости, тщательно перемешивают стеклянной

палочкой, центрифугируют и жидкость удаляют пипеткой; одного-двух промываний осадка достаточно для полного удаления примесей.

Растворение осадка возможно кислотой (осадки карбонатов кальция и бария), щелочью (осадки гидроксидов алюминия и цинка) или даже раствором соли (например, гидроксид магния растворяют в растворе хлорида аммония). К осадку приливают по каплям растворитель и перемешивают стеклянной палочкой. Некоторые осадки растворяются очень медленно, поэтому смесь подогревают на водяной бане.

Выпаривание осадка проводят для повышения концентрации обнаруживаемого иона и выполняют в фарфоровых тиглях, чашках или в маленьких стаканах на водяной бане. Допустимо осторожное выпаривание и на асбестированной сетке или маленькой электрической плитке; 1—2 капли раствора выпаривают на стеклянной пластинке или на часовом стекле.

Прокаливание анализируемого вещества необходимо для удаления органических веществ и аммонийных солей. Тигель или чашку с прокаливаемым остатком нагревают на электрической плитке, дают остыть на листе асбестового картона, переносят на рабочий стол; горячий тигель берут только тигельными щипцами.

§ 3. ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Перед началом каждой лабораторной работы следует изучить по учебнику относящийся к ней теоретический материал. Ни одну аналитическую реакцию нельзя выполнять, пока не будет ясна ее химическая сущность.

2. На первом же лабораторном занятии необходимо организовать свое рабочее место, познакомиться с расположением реактивов в ящике-штативе, переписать календарный план работы.

3. Рабочее место, посуда и приборы всегда должны быть безукоризненно чистыми. Если реактивные склянки запылились или на них появился налет аммонийных солей, следует обтереть их влажной тряпкой. Особенно тщательно нужно следить за чистотой реактивов в склянках и никогда не опускать использованную пипетку в склянку с другим реактивом. Если окажется, что реактив загрязнен, то его надо заменить свежим.

4. Во избежание ошибок пробирки и другие сосуды с растворами (или осадками) нужно снабдить этикетками, указывающими, что в них содержится.

5. Концентрированные кислоты, щелочи и дурно пахнущие реактивы должны находиться в вытяжном шкафу.

6. Обращение с концентрированными кислотами и щелочами требует осторожности, так как, попадая на кожу или на платье, они вызывают ожоги или порчу одежды. Нельзя засасывать их в пипетки ртом.

При попадании на кожу кислоты или щелочи пораженное место обмывают большим количеством воды под краном. Если необходимо, остатки кислоты нейтрализуют раствором Na_2CO_3, а остатки щелочи — раствором уксусной кислоты.

7. Все реакции, сопровождающиеся выделением ядовитых газов или паров (например, сероводорода, брома и т.п.), выполняют под тягой. Там же моют посуду, использованную для этих реакций.

8. Нельзя выливать в раковину растворы кислот, щелочей и солей ртути, выбрасывать осадки, фильтры, битое стекло, бумагу и т.п. Для этого служат керамические банки или эмалированные ведра.

9. Растворы, содержащие соли серебра, собирают в специальные склянки для последующей регенерации металла.

10. Во избежание отравлений в лаборатории категорически воспрещается принимать пищу. Необходимо тщательно мыть руки после работы с солями мышьяка, ртути, свинца, меди, бария.

11. Нельзя держать горючие, легко воспламеняющиеся и летучие вещества (спирт, бензол, сероуглерод и т.п.) вблизи пламени или сильно нагретых приборов.

12. Следует экономно расходовать электрическую энергию, газ, водопроводную и дистиллированную воду.

§ 4. ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Результаты наблюдений записывают в лабораторный журнал. Все записи делают во время занятия. Не следует начинать новый опыт, пока результаты предыдущего не занесены в журнал. Никакие заметки на черновиках (или отдельных листках бумаги) не допускаются.

При изучении характерных реакций того или иного иона в журнал коротко записывают названия исходного вещества и реактива, уравнение и ее внешний эффект, свойства полученного осадка (цвет, структура, растворимость в кислотах и т.п.), а также условия выполнения реакции. Разнообразные наблюдения и записи, связанные с изучением аналитических реакций, трудно уложить в какую-нибудь схему или таблицу. Поэтому лучше делать эти записи произвольно.

При выполнении контрольных работ в лабораторный журнал коротко записывают результаты предварительных испытаний, предполагаемый ход систематического анализа, приводят последовательное описание всех выполняемых операций по разделению и обнаружению ионов.

Таблица 8. **Анализ смеси катионов 2-й и 1-й аналитических групп (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+) (контрольная задача № 1)**

№ операции	Исследуемое вещество	Выполняемая операция и прибавляемые реактивы	Наблюдения	Заключение	Состав осадка	Ионы, остающиеся в растворе
1	Часть исследуемого раствора	**Проба на ион NH_4^+:** NaOH при нагревании	Лакмусовая бумажка посинела в парах	Присутствует ион NH_4^+	–	–
2	То же	**Проба на присутствие катионов 2-й группы:** $(NH_4)_2CO_3$, NH_4OH, NH_4Cl при нагревании	Белый осадок	Присутствуют катионы 2-й группы	–	–
3	Весь исследуемый раствор	**Осаждение катионов 2-й группы:** $(NH_4)_2CO_3$, в присутствии NH_4OH, NH_4Cl при нагревании	То же	Осаждены катионы 2-й группы	**Осадок № 1:** возможно $CaCO_3$, $BaCO_3$	**Центрифугат № 1:** возможно K^+, Na^+, Mg^{2+}, NH_4^+
4	То же	**Проба на полноту осаждения:** $(NH_4)_2CO_3$	Муть не появилась	Катионы 2-й группы осаждены полностью	–	–
5	И т.д.					

Вывод: в исследуемом растворе присутствуют ионы...

В конце такого протокола обязательно должен быть вывод с результатами анализа.

При выполнении аналитических контрольных работ рекомендуется единая форма записи результатов в лабораторном журнале (табл. 8).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Перечислите способы выражения концентрации растворов.

2. Какой объем серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3) нужно взять для приготовления серной кислоты объемом 2 л с массовой долей H_2SO_4 12,5%?

Ответ: 167 мл.

3. Какой объем 2 н. гидроксида натрия нужно взять для приготовления 0,2 М раствора объемом 2,5 л?

Ответ: 250 мл.

4. Определите массу $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, необходимую для приготовления 0,5 н. раствора объемом 400 мл.

Ответ: 28,76 г.

5. Какова масса KOH, содержащегося в 0,092 н. растворе объемом 400 мл?

Ответ: 2,064 г.

ГЛАВА IX

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

К 1-й аналитической группе относят катионы K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+} и некоторые другие. Большинство солей этих ионов хорошо растворимо в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, нет. При систематическом анализе ионы K^+, Na^+ и Mg^{2+} обнаруживают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть удалены. В водных растворах все катионы 1-й аналитической группы бесцветны.

Калий и натрий, относятся к I группе системы элементов Д.И.Менделеева, их гидроксиды — сильные основания (щелочи). NH_4^+ близок по свойствам к катиону K^+ и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония в отличие от солей

калия и натрия разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием. Все соли аммония легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия подвергаются гидролизу только соли слабых кислот (угольной, уксусной и др.).

Магний, относящийся ко II группе периодической системы, во всех соединениях имеет степень окисления +2 и отличается от остальных катионов 1-й аналитической группы рядом свойств. Так, гидроксид магния плохо растворим в воде и является довольно слабым основанием. Ион Mg^{2+} является переходным между катионами 1-й и 2-й аналитических групп. Гидроксокарбонат магния $(MgOH)_2CO_3$, подобно карбонатам катионов 2-й группы, мало растворим в воде. Однако он растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония в присутствии хлорида аммония не выпадает в осадок. Поэтому ион Mg^{2+} остается в растворе с катионами 1-й группы.

Катионы 1-й аналитической группы играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Они могут содержаться в почвах как подвижном, т.е. доступном для усвоения растениями, так и в связанном состоянии. В водной вытяжке из почвы катионы K^+, Na^+, NH_4^+ и Mg^{2+} обычно присутствуют в виде легко растворимых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и т.п.). Значительное содержание солей натрия (Na_2SO_4, NaCl, $NaHCO_3$) характерно для засоленных почв. При этом наиболее вреден для растений в почве гидрокарбонат натрия, присутствие которого даже в небольших количествах вызывает их гибель. Ионы K^+ и NH_4^+ в противоположность катиону Na^+ необходимы для минерального питания растений.

Магний содержится в зеленом пигменте — хлорофилле.

Катионы 1-й аналитической группы входят в состав важнейших минеральных удобрений. Калий вносят в почву в виде калийной селитры, сульфата, хлорида и других его солей. Ион NH_4^+ содержится в аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе $NH_4H_2PO_4$ и диаммофосе $(NH_4)_2HPO_4$. Натрий является составной частью чилийской селитры $NaNO_3$. Магний входит в состав доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, который применяют как известковое и магнезиальное удобрение. Поэтому естественно, что реакции катионов K^+, Na^+, NH_4^+ и Mg^{2+} широко используют в лабораториях для анализа минеральных удобрений.

Поскольку аммиак и соли аммония образуются при гниении белка, наличие их в природных водах служит признаком загрязненности. Контролируя качество воды, делают пробы на присутствие катиона NH_4^+ и некоторых других ионов.

§ 2. РЕАКЦИИ КАТИОНА НАТРИЯ

1. Гексагидроксостибиат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ осаждает из растворов солей натрия белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата (V) натрия:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KCl$$

или

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6]\downarrow$$

К 2—3 каплям раствора соли натрия прибавьте равный объем реактива и потрите стеклянной палочкой внутреннюю поверхность стенок пробирки. Рассмотрите осадок, убедитесь, что он кристаллический.

Разделите осадок на четыре части, испытайте растворимость его в холодной и горячей воде, в HCl и гидроксиде натрия.

Для безошибочного обнаружения иона Na^+ необходимо соблюдать следующие условия. Реакцию можно выполнять только в нейтральной среде раствора (pH ≈ 7), так как в кислой среде гексагидроксостибиат (V) калия превращается в ортосурьмяную кислоту H_3SbO_4:

$$K[Sb(OH)_6] + HCl = H_3SbO_4 + KCl + 2H_2O$$

а последняя разлагается с выделением аморфного осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$:

$$H_3SbO_4 = HSbO_3\downarrow + H_2O$$

Поэтому, наблюдая выпадение аморфного осадка, нельзя делать вывод о присутствии ионов Na^+.

В сильнощелочной среде осадок $Na[Sb(OH)_6]$ растворяется с образованием средней соли Na_3SbO_4:

$$Na[Sb(OH)_6] + 2NaOH = Na_3SbO_4 + 4H_2O$$

По этим причинам кислый анализируемый раствор предварительно нейтрализуют KOH (можно и K_2CO_3), а щелочной — слабой кислотой (обычно — уксусной).

Поскольку растворимость $Na[Sb(OH)_6]$ при нагревании сильно возрастает, осаждение выполняют на холоду (15—20°С). Иногда охлаждают пробирку с раствором водой под краном.

Потирание стеклянной палочкой необходимо, чтобы предотвратить

образование пересыщенного раствора $Na[Sb(OH)_6]$ и ускорить выпадение осадка. Прежде чем делать вывод об отсутствии иона Na^+, нужно дать содержимому пробирки постоять 10—15 мин. Обнаружению иона Na^+ с помощью $K[Sb(OH)_6]$ мешают катионы NH_4^+ и Mg^{2+}. Соли аммония, образованные сильными кислотами, сообщают раствору кислую реакцию вследствие гидролиза, например:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

а кислоты, как уже говорилось, разлагают $K[Sb(OH)_6]$ с выделением осадка метасурьмяной кислоты. Ионы Mg^{2+} образуют с реактивом белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата (V) магния

$$MgCl_2 + 2K[Sb(OH)_6] = Mg[Sb(OH)_6]_2\downarrow + 2KCl$$

который можно ошибочно принять за $Na[Sb(OH)_6]$.

Мешают обнаружению Na^+ и катионы 2-й аналитической группы. Следовательно, катион Na^+ можно обнаруживать действием $K[Sb(OH)_6]$ только после того, как из раствора удалены ионы NH_4^+, Mg^{2+}, а также катионы 2-й группы. Эта реакция не отличается высокой чувствительностью (минимальная концентрация 1:3300) и позволяет обнаруживать ионы Na^+ только в достаточно концентрированных растворах. Слишком разбавленные растворы концентрируют выпариванием. Но гораздо проще и удобнее применять в этих целях катиониты.

2. Ацетат цинк-уранила $Zn(CH_3COO)_2\cdot 3UO_2(CH_3COO)_2$. Из раствора солей Na, подкисленных уксусной кислотой, этот реактив осаждает зеленовато-желтые тетраэдры ацетата натрий-цинк-уранила $NaCH_3COO\cdot Zn(CH_3COO)_2\cdot 3UO_2(CH_3COO)_2\cdot 9H_2O$.

На предметное стекло поместите каплю раствора соли Na, выпарите досуха, поместите рядом каплю реактива и концом палочки соедините ее с сухим остатком. Через 2—3 мин рассмотрите выпавшие кристаллы под микроскопом.

Реакция очень чувствительна (обнаруживаемый минимум 0,01 мкг Na^+). Другие катионы 1-й и 2-й аналитических групп не мешают обнаружению, если их количество не превышает концентрацию Na^+ в десятки раз.

3. Проба на окрашивание пламени. Все летучие соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в интенсивно желтый цвет. Для выполнения пробы лучше всего взять хлорид натрия как наиболее летучее соединение.

Стеклянную палочку со впаянной в нее платиновой проволочкой

внесите в бесцветное пламя. Если проволочка достаточно чиста, пламя останется бесцветным. В противном случае ее надо очистить, опуская в хлороводородную кислоту и снова внося в пламя до тех пор, пока оно не перестанет окрашиваться. Очищенную проволочку погрузите в раствор хлорида натрия или захватите петлей немного сухой соли. Пламя горелки окрасится Na^+ в характерный желтый цвет.

§ 3. РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛИЯ

1. Гексанитрокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ выделяет из растворов солей калия желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$$

или

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na(NO_2)_6]\downarrow$$

Для выполнения реакции необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата(III) натрия, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов Co^{2+}, имеющих розовую окраску. Порозовевший раствор реактива непригоден к употреблению.

К 2—3 каплям раствора соли калия прибавьте 3 капли реактива и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный!) осадок.

Реакция достаточно чувствительна, минимальная концентрация для нее 1:13 000. Можно выполнять ее на часовом или предметном стекле. При выполнении реакции необходимо соблюдать следующие условия. Анализируемый раствор должен иметь pH не больше 7, так как в щелочной среде реактив легко разлагается с выделением темно-бурого аморфного осадка гидроксида Co(III):

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaOH = Co(OH)_3\downarrow + 6NaNO_2$$

В сильнокислой среде образуется очень нестойкая кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$:

$$2Na_3[Co(NO_2)_6] + 6HCl = 2H_3[Co(NO_2)_6] + 6NaCl$$

которая в момент образования разлагается с выделением оксидов азота:

$$2H_3[Co(NO_2)_6] + 4HCl = 2CoCl_2 + 5NO\uparrow + 7NO_2\uparrow + 5H_2O$$

Однако в уксусной кислоте ни сам реактив, ни образующийся осадок не разрушаются.

Потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки предотвращает образование пересыщенного раствора и ускоряет выпадение осадка. Из разбавленных растворов он выделяется после непродолжительного стояния.

Присутствие солей аммония мешает выполнению реакции, так как при этом тоже выпадает желтый кристаллический осадок:

$$2NH_4Cl + Na_3[Co(NO_2)_6] = (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$$

Ион Mg^{2+}, образующий с реактивом растворимое соединение, обнаружению калия не мешает.

Таким образом, катион K^+ следует обнаруживать действием гексанитрокобальтата(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в нейтральном или уксуснокислом растворе, который может содержать Mg^{2+}, но не содержит солей аммония, они должны быть предварительно удалены прокаливанием.

2. Тройной нитрит $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Реактив дает с солями K^+ черные или коричневые кубические кристаллы $K_2Pb(Cu(NO_2)_6]$:

$$2KCl + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2NaCl$$

или

$$2K^+ + Pb^{2+} + [Cu(NO_2)_6]^{4-} = K_2Pb[Cu(NO_2)_6]\downarrow$$

На предметное стекло нанесите каплю раствора соли калия и выпарьте досуха. Поместите рядом каплю реактива и смешайте палочкой с сухим остатком. Рассмотрите форму и цвет кристаллов под микроскопом. Реакцию выполняют при pH 7.

Минимальная концентрация приблизительно 1:7000, т.е. реакция не очень чувствительна. Однако с помощью H-катионитов удается повысить чувствительность ее в 50 раз, т.е. до минимальной концентрации 1:350 000.

Ионы NH_4^+ мешают обнаружению K^+, так как тоже образуют с тройным нитритом черные кристаллы. Ионы Na^+ и Mg^{2+} выполнению реакции не мешают.

3. Проба на окрашивание пламени. Летучие соли калия (например, KCl) окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный фиолетовый цвет.

§ 4. РЕАКЦИИ КАТИОНА АММОНИЯ

1. Щелочи (NaOH, KOH и др.), а также гидролитически щелочные соли выделяют из солей аммония при нагревании газообразный аммиак:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$$

или

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$$

К 2—3 каплям раствора соли аммония прибавьте 3—4 капли щелочи и поставьте на водяную баню. Выделение аммиака NH_3 можно обнаружить по запаху, но лучше воспользоваться для этого индикаторной бумагой или бумагой, смоченной раствором нитрата ртути(I) $Hg_2(NO_3)_2$. Полоску влажной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги подержите в парах над пробиркой, но не касайтесь внутренней поверхности ее стенок. При этом газообразный аммиак взаимодействует с водой:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

Образующееся основание окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую — в розовый.

Фильтровальная бумага, пропитанная нитратом ртути(I) $Hg_2(NO_3)_2$, чернеет от аммиака из-за выделения мельчайших частиц свободной ртути:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = \left[O\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix}NH_2\right]NO_3 + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$$

Комплексный катион $[OHg_2NH_2]^+$ получается при замещении двух атомов водорода в NH_4^+ двухзарядной группой $O\begin{matrix} \diagup Hg- \\ \diagdown Hg- \end{matrix}$. Соединение $[OHg_2NH_2]NO_3$ называют нитратом оксодимеркураммония.

2. Реактив Несслера, т.е. смесь $K_2[HgI_4]$ и KOH, выделяет из растворов солей аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = \left[O\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix}NH_2\right]I\downarrow + 7KI + KCl + 3H_2O$$

К одной капле разбавленного раствора соли аммония на часовом (или предметном) стекле прибавьте 2—3 капли реактива Несслера. Выполняя реакцию, обязательно действуйте избытком реактива, так как образующийся осадок растворим в солях аммония. От следов аммиака NH_3 или иона NH_4^+ красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

Реакция чрезвычайно чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей NH_4^+. Поэтому ее используют не для обнаружения иона NH_4^+, а главным образом для проверки полноты удаления аммонийных солей, мешающих обнаружению других ионов.

3. Термическое разложение солей аммония. Ранее было отмечено, что ион NH_4^+ мешает обнаружению K^+, так как дает осадки с $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $NaHC_4H_4O_6$ и $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Помимо этого, соли аммония, гидролизуясь, образуют минеральные кислоты, разлагающие $K[Sb(OH)_6]$ с выделением осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$. Следовательно, ионы NH_4^+ мешают и обнаружению ионов Na^+ действием гексагидроксостибиата калия.

Если в анализируемом растворе обнаружен ион NH_4^+, то его нужно удалить, прежде чем приступить к обнаружению катионов K^+ и Na^+. Для этого используют свойство аммонийных солей при высоких температурах легко разлагаться и улетучиваться, образуя те или иные газообразные продукты:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl, \quad (NH_4)_2CO_3 = 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$(NH_4)_3PO_4 \rightleftharpoons 3NH_3\uparrow + H_3PO_4, \quad NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$$

Раствор, содержащий все катионы 1-й аналитической группы, поместите в тигель (или фарфоровую чашку), осторожно выпарьте досуха и прокаливайте сухой остаток до тех пор, пока не прекратится выделение белого "дыма". Последний появляется потому, что газообразные аммиак и хлороводород, выходя из области высокой температуры, снова соединяются и образуют мельчайшие кристаллы хлорида аммония. Соли аммония, образованные нелетучими кислотами (H_2SO_4, H_3PO_4), белого "дыма" при прокаливании не дают. Когда тигель остынет, растворите часть сухого остатка в небольшом количестве воды и сделайте пробу на полноту удаления иона NH_4^+ со щелочью (или с реактивом Несслера). Если полное удаление его не достигнуто, продолжайте прокаливание.

§ 5. РЕАКЦИИ КАТИОНА МАГНИЯ

1. Щелочи (NaOH и KOH) выделяют из растворов солей магния белый аморфный осадок гидроксида:

$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl \quad \text{или} \quad Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$$

В ходе анализа эту реакцию используют для отделения Mg^{2+} от других катионов 1-й группы, у которых гидроксиды хорошо растворимы в воде.

NH_4OH осаждает ионы Mg^{2+} не полностью. В присутствии же солей аммония диссоциация NH_4OH настолько подавляется, что осадок гидроксида магния вовсе не выпадает (из-за недостатка ионов OH^- в растворе).

К 2—3 каплям раствора соли магния прибавьте столько же раствора KOH; обратите внимание на аморфный характер осадка $Mg(OH)_2$. В другой пробирке к 2 каплям раствора соли магния прилейте сначала 2 капли насыщенного раствора хлорида аммония, а затем 2 капли раствора аммиака. Убедитесь, что осадок не выпадает. Очевидно, гидроксид магния растворяется не только в кислотах, но также и в солях аммония. Причины этого подробно рассмотрены (гл. IV, § 5).

2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии гидроксида и хлорида аммония образует с солями Mg^{2+} белый кристаллический осадок фосфата магния — аммония:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Хлорид аммония прибавляют, чтобы от действия NH_4OH не выпал осадок $Mg(OH)_2$. Фосфат магния-аммония растворим в минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте, поэтому реакцию выполняют в нейтральном или слабощелочном растворе.

К 2—3 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавьте 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли реактива Na_2HPO_4. Затем добавляйте 2 н. раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус (или до появления запаха аммиака), перемешивая раствор палочкой после добавления каждой капли реактива. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу: появление его можно ускорить взбалтыванием или потиранием палочкой о стенки пробирки. Иногда дают раствору постоять 15—20 мин.

Реакция с гидрофосфатом натрия достаточно чувствительна и чаще всего используется для обнаружения Mg^{2+} в ходе систематического анализа.

Катионы других аналитических групп (кроме 1-й группы) мешают обнаружению Mg^{2+}, так как тоже дают с гидрофосфатом натрия нерастворимые фосфаты. Поэтому эти катионы нужно удалить.

3. Хромоген черный. Органический краситель хромоген черный специальный ЕТ-00, имеющий состав $C_{20}H_{13}O_7N_3S$, образует с ионами Mg^{2+} комплекс винно-красного цвета.

К 4—5 каплям раствора соли магния прибавьте 1—2 капли раствора NH_4OH (или аммонийной буферной смеси) и 2—3 капли раствора хромогена черного[1]. Раствор становится винно-красным, но осадок не выпадает, так как получающееся соединение хорошо растворимо в воде. Вместо раствора хромогена черного можно добавить несколько крупинок сухой смеси красителя с хлоридом натрия в отношении 1:100.

4. Магнезон I (*n*-нитробензолазорезорцин), имеющий в щелочной среде красно-фиолетовую окраску, адсорбируется осаждающимся гидроксидом магния и окрашивает его в синий цвет.

К 2—3 каплям нейтрального или слабокислого раствора соли магния (лучше на фарфоровой пластинке) прибавьте 1—2 капли щелочного раствора магнезона. Наблюдайте переход красно-фиолетовой окраски реактива в синюю или выпадение синего осадка (если появится желтая окраска, то нейтрализуйте избыточную кислоту 1—2 каплями раствора NaOH).

Реакция позволяет обнаружить приблизительно 0,5 мкг магния.

Соли аммония мешают и должны быть удалены. Катионы второй группы (а также алюминия и марганца) обнаружению магния не мешают.

§ 6. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ*

Изучение реакций показало, что присутствие в растворе ионов аммония мешает обнаружению калия и натрия, но ионы NH_4^+ могут быть удалены из раствора выпариванием и прокаливанием. Обнаружению катиона натрия мешает также магний, но его легко осадить в виде гидроксида (действуя KOH). Катион K^+ можно беспрепятственно обнаруживать в присутствии натрия и магния. Обнаружению ионов NH_4^+ и Mg^{2+} другие катионы 1-й группы не мешают.

---

[1] Хромоген черный специальный (эриохром черный Т) массой 0,5 г растворяют в аммонийной буферной смеси объемом 10 мл и доводят этанолом до 100 мл.

Ход анализа смеси катионов 1-й группы построен с учетом этих особенностей ионов.

1. Обнаружение иона аммония. Катион NH_4^+ обнаруживают дробным методом, поскольку другие ионы этому не мешают.

К 2—3 каплям анализируемого раствора прилейте 3—4 капли 2 н. гидроксида натрия, поставьте на водяную баню, подержите в парах над пробиркой влажную красную лакмусовую (или фенолфталеиновую) бумажку. В присутствии иона NH_4^+ лакмусовая бумага синеет, а фенолфталеиновая — розовеет.

2. Обнаружение иона магния. Обнаружению Mg^{2+} другие катионы 1-й группы не мешают и он тоже обнаруживается дробным методом.

Возьмите в пробирку 2—3 капли анализируемого раствора, прибавьте 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли гидрофосфата натрия. Добавляйте по каплям 2 н. раствор аммиака (при перемешивании палочкой) до щелочной реакции на лакмус (или до запаха аммиака), потрите палочкой стенки пробирки, дайте постоять. Появление белого кристаллического осадка фосфата магния-аммония указывает на присутствие катиона Mg^{2+}. Если положительный эффект этой реакции был не четким, обнаруживайте катион магния в отдельных порциях раствора реакциями с 8-оксихинолином, хромогеном черным или магнезоном.

3. Удаление иона аммония необходимо, так как он мешает обнаружению калия и натрия: 12—15 капель исходного раствора выпарьте в тигле и прокалите до полного разложения солей аммония. Когда же выделение белого "дыма" прекратится, возьмите палочкой крупинку сухого остатка, поместите на фильтровальную бумагу, растворите в капле воды, сделайте пробу на полноту удаления аммония с реактивом Несслера. Если аммоний еще присутствует, продолжайте прокаливать сухой остаток. Добившись полного удаления аммония, обработайте содержимое тигля 6—8 каплями воды. Перенесите раствор в коническую пробирку, отцентрифугируйте и отбросьте осадок гидроксохлорида магния, получившегося в результате гидролиза хлорида магния. Центрифугат используйте для обнаружения катионов K^+ и Na^+.

4. Обнаружение иона калия. Обнаружению калия больше ничто не мешает.

В пробирку с 1—2 каплями центрифугата прилейте 2—3 капли раствора гексанитрокобальта(III) натрия, дайте постоять. Выделение желтого осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ говорит о присутствии иона K^+.

5. Удаление иона магния. Если по п. 2 был обнаружен магний, удалите его перед обнаружением катиона натрия. Для этого ко всему центрифугату, оставшемуся после обнаружения калия, прилейте 2 н.

раствор гидроксида калия (но не NaOH!) до сильнощелочной реакции, нагрейте на бане, отцентрифугируйте и отбросьте осадок гидроксида магния.

6. Обнаружение иона натрия. Центрифугат, содержащий избыток гидроксида калия и, возможно, еще не открытые катионы натрия, нейтрализуйте и обязательно сконцентрируйте выпариванием. Иначе концентрация иона Na^+ будет недостаточна для его обнаружения.

Весь центрифугат поместите в микротигель, прибавьте 2 н. HCl до кислой реакции, выпарьте досуха, прокалите до полного удаления хлороводородной кислоты, дайте тиглю остыть. Растворите сухой остаток в 2—3 каплях воды и при необходимости отцентрифугируйте в конической пробирке. Прозрачный центрифугат перенесите в другую пробирку и откройте натрий.

При наличии ацетата цинк-уранила натрий обнаруживают, не удаляя магний.

7. Проверочные реакции на катионы натрия и калия. Правильность вывода о присутствии в растворе этих катионов проверьте по окрашиванию пламени.

ГЛАВА X

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

Ко 2-й аналитической группе относятся ионы Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}. Образующие их металлы расположены во II группе периодической системы Д.И.Менделеева, называются щелочно-земельными и характеризуются высокой химической активностью, растущей от кальция к барию.

Катионы 2-й аналитической группы бесцветны и водных растворов не окрашивают.

Ионы Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} (в отличие от катионов 1-й группы) образуют мало растворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$, который и является групповым реагентом.

Из солей кальция стронция и бария нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждать катионы 2-й группы в виде этих солей нецелесообразно, так как сульфаты их не раствори-

мы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а присутствие в смеси ионов PO_4^{3-} и $C_2O_4^{2-}$ усложняет анализ.

Ионы Ca^{2+} широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение.

Почва обладает обменной поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твердой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных мелкодисперсных частиц преобладает обменный Ca^{2+}, от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. В отличие от плодородных кислые (например, дерново-подзолистые) почвы содержат много обменного H^+, солонцы и солонцеватые почвы — обменного Na^+. Улучшение этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильнокислые почвы вносят известняк $CaCO_3$, нейтрализующий почвенные кислоты, а в солонцеватые — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Присутствие в почве небольших количеств этих солей безвредно для растений.

Многие соединения кальция используют как минеральные удобрения, он входит в состав фосфоритной муки $Ca_3(PO_4)_2$, апатитового концентрата $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ + $CaSO_4$, преципитата $CaHPO_4 \cdot H_2O$, цианамида кальция $CaCN_2$ и кальциевой селитры $Ca(NO_3)_2$. Соединения кальция присутствуют в клетках всех животных; 100 мл кровяной сыворотки содержат 9,2—11,3 мг Ca. Фосфат и карбонат кальция входят в состав костей. Растворимый гидрокарбонат кальция находится в природных водах и сообщает им временную жесткость.

Ионы Ba^{2+} весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария используют в сельском хозяйстве как яды.

Ион Ca^{2+} обнаруживают, анализируя почвы, удобрения и природные воды, а Ba^{2+} — для распознавания ядохимикатов.

§ 2. ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАГЕНТА

Групповой реагент — карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ образует с ионами Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонаты, практически не растворимые в воде:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow, \quad Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3\downarrow, \quad Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$$

Эти осадки получились бы и при действии на раствор других карбонатов (Na_2CO_3, K_2CO_3). Однако пользоваться ими для отделения 2-й группы недопустимо, так как при этом мы ввели бы ионы Na^+ или K^+, не зная, присутствовали ли они в исходном растворе. Применение же карбоната аммония не повлечет за собой этой ошибки, так как ион NH_4^+ можно предварительно открыть дробным методом.

Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$ подвергается протолизу:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

или

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_4OH$$

Это препятствует полному осаждению катионов 2-й группы, так как кислые соли $Ca(HCO_3)_2$, $Sr(HCO_3)_2$ и $Ba(HCO_3)_2$ растворимы в воде. Для подавления протолиза карбоната аммония к раствору прибавляют аммиак. При этом равновесие реакции протолиза смещается влево и ион HCO_3^- превращается в ион-осадитель CO_3^{2-}. Помимо этого, карбонат аммония частично разлагается с образованием карбамината аммония, также не осаждающего катионы 2-й группы:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 + H_2O$$

Однако при нагревании раствора до 50—70°С это равновесие смещается влево. Нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов в кристаллический, легче отделяемый центрифугированием.

При действии карбоната аммония помимо катионов 2-й группы частично осаждается ион Mg^{2+} в виде основной соли:

$$2MgCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons (MgOH)_2CO_3\downarrow + 4NH_4Cl + CO_2$$

Во избежание этого к раствору добавляют хлорид аммония, в котором гидроксокарбонат магния растворяется. Прибавление хлорида аммония предотвращает также выпадение осадка гидроксида магния, растворимого в избытке солей аммония. Однако большой избыток хлорида аммония недопустим: эта соль, проявляя кислотные свойства, может повышать растворимость карбонатов 2-й группы.

Итак, катионы 2-й группы осаждают карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии NH_3 и NH_4Cl при нагревании раствора до 50—70°С.

К 2—3 каплям растворов хлоридов кальция и бария прибавьте по одной капле аммиака и хлорида аммония, подействуйте карбонатом аммония, рассмотрите осадки и напишите уравнения реакций. Испытайте растворимость осадков $CaCO_3$ и $BaCO_3$ в хлороводородной, азотной и уксусной кислотах.

К 1—2 каплям раствора хлорида кальция прибавьте равный объем реактива $(NH_4)_2CO_3$ и подействуйте большим избытком хлорида аммо-

ния, выделяющего при гидролизе хлороводородную кислоту. Убедитесь, что осадок карбоната кальция растворяется в избытке этой соли.

§ 3. РЕАКЦИИ КАТИОНА БАРИЯ

1. **Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$** выделяет из растворов солей бария желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$, но не дихромата $BaCr_2O_7$. В растворах ионы $Cr_2O_7^{2-}$ находятся в равновесии с ионами CrO_4^{2-}:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

При этом концентрация CrO_4^{2-} оказывается достаточной, чтобы при введении Ba^{2+} произведение растворимости хромата бария было превышено раньше, чем будет достигнуто $ПР_{BaCr_2O_7}$. Поэтому в осадок выпадает менее растворимая соль:

$$2CrO_4^{2-} + 2Ba^{2+} = 2BaCrO_4\downarrow$$

Суммарное уравнение имеет вид

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O = 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Однако осаждение Ba^{2+} при этом не может быть полным: образующаяся одновременно кислота (HCl) растворяет хромат бария и реакция идет в обратном направлении. Для полного осаждения Ba^{2+} к раствору помимо дихромата калия прибавляют ацетат натрия. Благодаря этому сильная кислота заменяется слабой, в которой хромат бария нерастворим:

$$HCl + CH_3COONa = CH_3COOH + NaCl$$

Практически берут некоторый избыток ацетата натрия, чтобы с уксусной кислотой он образовал ацетатную буферную смесь, поддерживающую pH ≈ 4—5, при котором происходит полное осаждение хромата бария.

Эта реакция служит как для обнаружения, так и для отделения Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+}, не дающих осадков с дихроматом калия.

К 2—3 каплям раствора соли бария прибавьте 1—2 капли раствора ацетата натрия и 2—3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Испытайте растворимость осадка в хлороводородной и уксусной кислотах.

Предел обнаружения для этой реакции 1:12 500. Однако с помощью Н-катионитов чувствительность может быть увеличена в 8—10 раз (в динамических условиях).

2. Серная кислота или растворимые сульфаты образуют с катионом Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

К 2—3 каплям раствора соли бария прибавьте столько же серной кислоты или раствора сульфата натрия. Убедитесь, что сульфат бария не растворим в кислотах. Присутствие осадка сальфата бария в исследуемом растворе усложняет анализ. Не растворимый в кислотах осадок приходится сначала отделить от раствора, а затем перевести в растворимое состояние. Для этого нагревают его с насыщенным раствором карбоната натрия — *мокрый способ*:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Из-за обратимости этой реакции жидкость многократно сливают с осадка и заменяют свежей порцией раствора Na_2CO_3. Полученный карбонат бария растворяют в уксусной кислоте:

$$BaCO_3 + 2HCH_3COO = Ba(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Перевести сульфат бария в карбонат можно и сухим способом, т.е. сплавлением его в тигле с избытком карбонатов (K_2CO_3 и Na_2CO_3) и последующим растворением в уксусной кислоте.

3. Проба на окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

§ 4. РЕАКЦИИ КАТИОНА КАЛЬЦИЯ

1. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ осаждает из растворов солей Ca^{2+} белый мелкокристаллический оксалат кальция:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$$

К 1—2 каплям раствора соли кальция прибавьте столько же оксалата аммония. Осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной. Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция. Этой реакцией обнаруживают Ca^{2+}, но только после удаления Ba^{2+} и Sr^{2+}, которые также дают осадки с оксалатом аммония.

2. Растворимые сульфаты. Ион SO_4^{2-} осаждает Ca^{2+} только из достаточно концентрированных растворов его солей:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow$$

Осадок растворяется в сульфате аммония $(NH_4)_2SO_4$ с образованием комплексной соли $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$.

Растворы солей Ca в отличие от Ba и Sr не образуют мути с гипсовой водой.

3. Микрокристаллоскопическая реакция. К капле раствора соли кальция на предметном стекле прибавьте каплю 2н. H_2SO_4 и упарьте до появления каймы по краю капли. Рассмотрите игольчатые кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, собранные в пучки. Обнаруживаемый минимум 0,04 мкг Ca. Кристаллы сульфатов бария и стронция имеют другую форму.

4. Мурексид. Органический краситель мурексид $C_8H_6N_6O_6$ в щелочной среде образует с ионами Ca^{2+} растворимый комплекс красного цвета.

К 4—5 каплям раствора соли кальция прибавьте 1—2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия и несколько крупинок сухого мурексида (точнее смеси его с хлоридом натрия в соотношении 1:100). Можно пользоваться и свежеприготовленным водным раствором мурексида, но он малоустойчив, быстро приходит в негодность.

С ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} мурексид дает фиолетовое окрашивание.

5. Проба на окрашивание пламени. Пламя горелки окрашивается летучими солями кальция в кирпично-красный цвет.

§ 5. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ 2-Й И 1-Й АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (БЕЗ СТРОНЦИЯ)*

1. Предварительные испытания. Анализ начинают с предварительных испытаний, проводимых в отдельных порциях раствора. Сначала открывают ион NH_4^+, так как, отделяя катионы 2-й группы, мы сами введем его в раствор с карбонатом аммония. Необходима также проба на присутствие катионов 2-й группы: от ее результата зависит дальнейший ход анализа[1].

---

[1] При наличии в растворе осадка фосфатов или сульфатов анализ сильно усложняется. Растворяют осадок 2 н. хлороводородной кислотой, если это не удается, то в нем присутствуют сульфаты катионов 2-й группы, которые необходимо перевести в карбонаты. Для этого переносят осадок в другую пробирку и при нагревании обрабатывают 2—3 раза насыщенным раствором карбоната натрия, каждый раз центрифугируя и отбрасывая центрифугат. Полученные карбонаты промывают водой, растворяют в 2 н. уксусной кислоте и исследуют по п. 4.

а) Проба на присутствие катиона аммония. Воспользуйтесь реакцией со щелочью при нагревании (гл. IX, § 4).

б) Проба на присутствие катионов 2-й группы. К 2—3 каплям исходного раствора прибавьте 2 н. раствор аммиака до щелочной реакции, одну каплю раствора NH_4Cl и 2—3 капли $(NH_4)_2CO_3$. Выпадение белого осадка указывает на присутствие катионов 2-й группы. Если они отсутствуют, исследуйте раствор как смесь катионов 1-й группы (гл. IX, § 6).

2. Отделение катионов 2-й группы от 1-й. Катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} мешают обнаружению ионов 1-й группы, так как образуют осадки с гидрофосфатом натрия и другими реактивами. Поэтому их отделяют от катионов 1-й группы.

Ко всему исследуемому раствору прибавьте сначала 2 н. раствор аммиака до появления слабого запаха аммиака, затем 2—3 капли 2 н. раствора NH_4Cl, нагрейте на бане и прилейте 8—10 капель группового реагента. Содержимое пробирки перемешайте, отцентрифугируйте осадок и для проверки полноты осаждения внесите еще каплю раствора $(NH_4)_2CO_3$. Если появится муть, прилейте еще 4—5 капель $(NH_4)_2CO_3$ и повторите пробу на полноту осаждения.

Добившись полного осаждения карбонатов катионов 2-й группы, нагрейте жидкость с осадком на бане, отцентрифугируйте, перенесите центрифугат в другую пробирку и промойте осадок один раз горячей водой. Осадок анализируйте по п. 3.

Центрифугат, содержащий катионы 1-й группы, исследуйте как описано (гл. IX, § 6), но учтите, что он содержит избыток карбоната и других солей аммония. Поэтому удаление иона NH_4^+ обязательно.

3. Растворение осадка карбонатов. К осадку, могущему содержать карбонаты кальция и бария, прибавьте 8—10 капель 2 н. уксусной кислоты и нагрейте. Раствор должен получиться прозрачным, но если реактивы содержали примеси иона SO_4^{2-}, то образовавшиеся в виде мути сульфаты кальция и бария не растворяются в уксусной кислоте и должны быть отцентрифугированы и отброшены. Центрифугат анализируйте по п. 4.

4. Обнаружение и отделение катиона бария. Поскольку барий мешает обнаружению кальция реакцией с оксалатом аммония, необходимо узнать, присутствует ли он в растворе. К капле уксусно-кислого центрифугата прибавьте каплю раствора ацетата натрия и подействуйте каплей раствора дихромата калия. В присутствии катионов бария выпадает желтый осадок хромата бария. Если барий присутствует, то его удаляют перед обнаружением катионов кальция. Ко всему центрифугату прибавьте 2—3 капли раствора ацетата натрия и приливайте

раствор дихромата калия до оранжево-желтого окрашивания, т.е. до избытка дихромат-ионов, обеспечивающего полное осаждение катионов бария. Затем нагрейте содержимое пробирки на бане, отцентрифугируйте и отбросьте осадок хромата бария. Центрифугат анализируйте по п. 5.

5. Обнаружение катиона кальция. Прибавьте к центрифугату 4—5 капель раствора оксалата аммония и нагрейте на бане. В присутствии катионов Ca^{2+} выпадает осадок оксалата кальция. Белая окраска его, замаскированная избытком дихромата калия, обнаруживается после промывания водой.

Растворите полученный осадок в 2 н. хлороводородной кислоте и для проверки сделайте микрокристаллоскопическую реакцию с серной кислотой или реакцию с мурексидом.

ГЛАВА XI

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ. РАЗДЕЛЕНИЕ ЕЕ НА ПОДГРУППЫ

Из катионов 3-й группы обычно изучают Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, т.е. ионы, относительно устойчивые и широко распространенные при обычных условиях. Их сульфиды, в противоположность сульфидам катионов 1-й и 2-й групп, практически не растворимы в воде (Al_2S_3 и Cr_2S_3 гидролизуясь, переходят в нерастворимые гидроксиды). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов 4-й и 5-й групп.

Групповым реагентом является сульфид аммония $(NH_4)_2S$, осаждающий Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} в виде сульфидов, а Al^{3+} и Cr^{3+} — в виде гидроксидов. Сероводород непригоден для этой цели: он образует в растворе настолько мало ионов S^{2-}, что произведения растворимости сульфидов 3-й группы (за исключением сульфида цинка ZnS) не достигаются. Использовать в качестве группового реагента сульфид натрия Na_2S или сульфид калия K_2S также нельзя; при этом мы ввели бы в раствор ионы Na^+ и K^+.

Критерием для разделения катионов 3-й группы на подгруппы является отношение их к действию аммиака в присутствии хлорида аммония, подавляющего диссоциацию основания. При этих условиях превышенными оказываются только произведения растворимости гидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III), которые и выпадают в осадок. Другие катионы 3-й группы остаются в растворе. Поэтому

3-ю группу подразделяют следующим образом: **1-я подгруппа** — катионы Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, осаждаемые гидроксидом аммония в присутствии солей аммония; **2-я подгруппа** — катионы Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, не осаждаемые таким способом.

Соли катионов 3-й группы, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию. Соли алюминия и хрома, образованные слабыми кислотами, подвергаются протолизу практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы не растворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Все катионы 3-й группы имеют агробиологическое значение. Кислые подзолистые почвы с pH ниже 5—5,5 содержат значительные количества Al^{3+} в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При протолизе солей, образованных Al^{3+} и сильными кислотами, повышается концентрация ионов H^+ в почве.

Органические соединения железа содержатся в тканях всех растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, железо участвует в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений так называемый хлороз, т.е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве также вреден для растений.

Марганец, цинк, никель, кобаль и хром — микроэлементы, так как необходимы растениям (и животным) в ничтожно малых количествах.

Таким образом, обнаружение и количественное определение катионов 3-й группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала.

Строго говоря, систематический ход анализа необходим только при обнаружении катионов 2-й и 1-й аналитических групп (щелочных и щелочно-земельных металлов). Важнейшие катионы 3-й и 4-й групп, а именно алюминия, железа(III), железа(II), марганца(II), цинка и меди(II) могут быть обнаружены дробным методом. Для этого разработаны реакции дробного обнаружения.

§ 2. ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ И МЕДИ ДРОБНЫМ МЕТОДОМ

РЕАКЦИИ КАТИОНА АЛЮМИНИЯ

Капельная реакция с ализарином. На фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли Al^{3+} и 1—2 мин подержите над открытой склянкой с концентрированным аммиаком. Получившееся водянистое пятно гидроксида

алюминия смочите каплей спиртового раствора ализарина и снова обработайте аммиаком. Красноватая окраска алюминиевого лака, т.е. ализарата алюминия $[Al(OH)_3C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na]^0$, становится более отчетливой после подсушивания бумаги. Последнее необходимо также для удаления избытка аммиака, который сам дает с ализарином фиолетовое окрашивание. Обнаружение Al^{3+} в присутствии Fe^{3+} и других ионов, образующих лаки с ализарином, возможно лишь после осаждения их гексацианоферратом(II) калия.

РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (III)

1. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ дает с ионом Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$. Первоначально реакция идет по уравнению

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

При действии большим избытком гексацианоферрата калия получается растворимая форма берлинской лазури:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 4KFe[Fe(CN)_6]$$

К 1—2 каплям раствора соли железа(III) прибавьте столько же хлороводородной кислоты и 2—3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$.

2. Тиоцианаты аммония NH_4SCN или калия $KSCN$ образуют с Fe^{3+} комплекс $[Fe(SCN)]^{2+}$, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$$

При избытке реактива равновесие этой обратимой реакции смещается вправо и окраска раствора усиливается.

Наряду с этим, как показал А.К. Бабко, образуется ряд различно окрашенных комплексных ионов:

$$[Fe(SCN)]^{2+} \longrightarrow [Fe(SCN)_2]^+ \longrightarrow [Fe(SCN)_3]^0 \longrightarrow [Fe(SCN)_4]^- \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

Реакцию выполняют либо в пробирке, либо капельным методом на фильтровальной бумаге. Выполнению этой чувствительной реакции мешают щавелевая, винная и фосфорная кислоты, а также фториды, образующие с Fe^{3+} более прочные комплексные ионы $[FeF_6]^{3-}$.

РЕАКЦИИ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА (II)

Гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ дает с ионом Fe^{2+} темно-синий осадок так называемый турнбулевой сини.

Состав осадка турнбулевой сини может совпадать с составом осадка берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$.

Осадок не растворим в хлороводородной кислоте, но разлагается щелочами с образованием гидроксида железа(II). Поэтому реакцию ведут в нейтральной или слабокислой среде.

К 2—3 каплям раствора соли железа(II) прилейте 1—2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Реакция чувствительна и чаще других используется для обнаружения Fe^{2+}.

РЕАКЦИИ КАТИОНА МАРГАНЦА

Окисление Mn^{2+} до MnO_4^-. Малиново-фиолетовая окраска иона MnO_4^-, получающегося при окислении Mn^{2+}, используется в ходе анализа для обнаружения марганца.

Окисление Mn^{2+} в MnO_4^- персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

$$\begin{array}{r|l} 2 & Mn^{2+} - 5e^- + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ \\ 5 & S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-} \end{array}$$

ведут в присутствии катализатора — ионов серебра, без которых ион Mn^{2+} окисляется не до MnO_4^-, а до бурого осадка $MnO(OH)_2$. Ионы Cl^- и другие восстановители мешают выполнению реакции.

РЕАКЦИИ КАТИОНА ЦИНКА

1. **Сероводород H_2S** осаждает ионы Zn^{2+} в виде белого сульфида:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftharpoons ZnS\downarrow + 2HCl$$

Однако осаждение не может быть полным, так как сульфид цинка частично растворяется в хлороводородной кислоте. Для полного осаждения к раствору прибавляют ацетат натрия и таким образом заменяют сильную кислоту слабой, в которой сульфид цинка нерастворим:

$$HCl + NaCH_3COO = HCH_3COO + NaCl$$

Иногда после пропускания сероводорода в растворе появляется беловатая муть серы:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S\downarrow$$

Сера в отличие от сульфида цинка не растворима в хлороводородной кислоте.

К 4—5 каплям раствора соли цинка добавьте 2—3 капли раствора ацетата натрия и медленно пропускайте пузырьки сероводорода (п о д т я г о й !). Проверьте, растворяется ли осадок в HCl. Реакцию используют в ходе анализа для обнаружения иона Zn^{2+}.

2. Дитизон (дифенилтиокарбазон) $C_{13}H_{12}N_4S$ иногда применяют для дробного обнаружения иона цинка в присутствии других катионов III группы. Обычно используют раствор дитизона в хлороформе (или тетрахлориде углерода). С катионом цинка дитизон образует внутрикомплексную соль, окрашивающую в щелочной среде как слой органического растворителя, так и водный слой в малиново-красный цвет (в отличие от других катионов).

К 3 каплям смеси катионов III группы в микротигле добавьте крупинку твердого пероксида натрия и дайте реакции закончиться. Затем каплю раствора нанесите капилляром на фильтровальную бумагу так, чтобы вокруг осадка появилась влажная зона шириной в 3—4 мм. Полученное влажное пятно обведите по периферии капилляром с раствором дитизона. Появление малиново-красного кольца указывает на присутствие катиона цинка.

РЕАКЦИИ КАТИОНА МЕДИ (II)

1. Аммиак дает с ионом Cu^{2+} зеленоватый осадок гидроксосульфата меди:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

В избытке аммиака осадок растворяется с образованием тетраамминокупро(II) сульфата, сообщающего раствору интенсивно синий цвет:

$$(CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$$

2. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионом Cu^{2+} красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$ не растворим в разбавленных кислотах, но разлагается щелочами.

Г Л А В А XII

РЕАКЦИИ И ОБНАРУЖЕНИЕ АНИОНОВ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ. ОСОБЕННОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ

Общепринятой классификации анионов не существует. В настоящем учебнике принято разделение анионов на три аналитические

группы по растворимости солей бария и серебра. Как видно из табл. 9, групповыми реагентами при такой классификации служат хлорид бария и нитрат серебра.

Обнаружение большинства анионов основано на применении тех же реакций, какие использовались для обнаружения катионов. Так, если катион Ba^{2+} можно обнаруживать с помощью иона SO_4^{2-}, то в ходе анализа смеси анионов ион SO_4^{2-} обнаруживают действием катиона Ba^{2+}.

Таблица 9. **Классификация анионов**

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Характеристика группы	Групповой реагент
1	Сульфат-ион SO_4^{2-}, сульфит-ион SO_3^{2-}, тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-}, фосфат-ион PO_4^{3-}, силикат-ион SiO_3^{2-}, борат-ионы BO_2^- или $B_4O_7^{2-}$ и др.	Соли бария мало растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением $BaSO_4$)	$BaCl_2$ в нейтральной (или слабощелочной) среде
2	Хлорид-ион Cl^-, бромид-ион Br^-, иодид-ион I^-, сульфид-ион S^{2-} и др.	Соли серебра мало растворимы в воде и в HNO_3	$AgNO_3$ в присутствии HNO_3
3	Нитрат-ион NO_3^-, нитрит-ион NO_2^- и др.	Соли бария и серебра растворимы в воде	Группового реагента нет

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях испытуе-

мого раствора. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например при наличии в растворе анионов-восстановителей или окислителей.

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы. Это значительно облегчает работу, так как отсутствие в растворе хотя бы одной из групп позволяет не производить реакций на относящиеся к ней анионы.

§ 2. ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К 1-й аналитической группе анионов относят сульфат-ион SO_4^{2-}, карбонат-ион CO_3^{2-}, фосфат-ион PO_4^{3-}, силикат-ион SiO_3^{2-}, борат-ионы BO_2^- или $B_4O_7^{2-}$, сульфит-ион SO_3^{2-} и тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$. С катионом Ba^{2+} они образуют соли, мало растворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому *групповой реагент — хлорид бария* $BaCl_2$ *осаждает анионы 1-й группы только в нейтральной (или слабощелочной) среде.*

Соли серебра анионов 1-й группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые — даже в воде (Ag_2SO_4).

Обнаружение анионов 1-й группы имеет большое практическое значение, соединения их широко применяют в сельском хозяйстве. Некоторые сульфаты, например K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, входят в состав минеральных удобрений, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вносят в почвы для снижения их засоленности, а купоросы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ используют как сельскохозяйственные яды. Количество ионов SO_4^{2-} приходится определять в водных вытяжках из почвы и в природных водах. Питьевая вода должна содержать не более 60 мг сульфатов в 1 л.

Из карбонатов в почвах преобладают $CaCO_3$ и $MgCO_3$, карбонаты же щелочных металлов присутствуют в незначительных количествах. От содержания $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в почве зависит ее обменная поглотительная способность; $CaCO_3$ и доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ применяют для нейтрализации (известкования) сильнокислых почв.

Почвы содержат также фосфаты в связанном и отчасти в подвижном, доступном для растений состояниях. Поскольку фосфор является элементом питания растений, недостаток его в почве возмещают с помощью фосфорных

удобрений. Все они представляют собой соли фосфорной кислоты. Так, фосфорит и апатит содержат $Ca_3(PO_4)_2$, преципитат — $CaHPO_4$, суперфосфат — $Ca(H_2PO_4)_2$. На основе ортофосфорной кислоты синтезируют ряд органических ядохимикатов (препараты тиофос, октаметил, НИУИФ-1 и др.). У животных наибольшее количество фосфатов содержится в костях.

Бор является важнейшим микроэлементом.

РЕАКЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНА

Родизонат бария. Нанесите на фильтровальную бумагу последовательно 1 каплю раствора хлорида бария и 1 каплю родизоната натрия (или родизоновой кислоты). Обратите внимание на красный цвет образовавшегося родизоната бария. Красное пятно этого соединения смочите 1—2 каплями раствора, исследуемого на содержание сульфат-иона. В присутствии иона SO_4^{2-} красная окраска родизоната бария тотчас обесцвечивается вследствие образования белого сульфата бария. Реакция селективна для сульфат-иона.

РЕАКЦИИ КАРБОНАТ-ИОНА

Кислоты (HCl и H_2SO_4) разлагают карбонаты с выделением оксида углерода(IV)

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

вызывающего помутнение раствора $Ca(OH)_2$:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Муть может, однако, быстро исчезнуть вследствие образования растворимой в воде кислой соли:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Иногда вместо $Ca(OH)_2$ применяют раствор $Ba(OH)_2$.

РЕАКЦИИ ФОСФАТ-ИОНА

1. **Магнезиальная смесь** ($MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$) выделяет из раствора гидрофосфата натрия белый кристаллический осадок:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$

или

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$

Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

К 2—3 каплям раствора хлорида магния прибавьте столько же раствора аммиака и выпавший осадок $Mg(OH)_2$ растворите в хлориде аммония, прибавляя его по каплям. Полученную магнезиальную смесь нагрейте на водяной бане и прибавляйте раствор гидрофосфата натрия до появления осадка фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$. Испытайте отношение его к кислотам.

2. Молибденовая жидкость, т.е. раствор пара молибдата аммония[1] в азотной кислоте, образует с ионом PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3(H_3O)_4[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 4H_2O$.

Выполняя реакцию, действуют избытком реактива, так как осадок растворяется в гидрофосфате натрия. К 5—6 каплям молибденовой жидкости, предварительно нагретой на бане, прибавьте 1—2 капли раствора гидрофосфата натрия и дайте постоять. Полезно прибавить несколько кристаллов нитрата аммония, так как одноименный ион NH_4^+ понижает растворимость осадка.

РЕАКЦИИ СИЛИКАТ-ИОНА

1. Разбавленные кислоты вытесняют из силикатов гель (студень) кремниевых кислот:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl \quad \text{или} \quad SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3\downarrow$$

К 5—6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3—4 капли хлороводородной кислоты. При действии избытком кислоты на разбавленный раствор силиката получается золь, т.е. коллоидный раствор кремниевых кислот, и осадок не выпадает. Полное выделение кремниевых кислот достигается многократным выпариванием раствора с концентрированной HCl. При этом они переходят в нерастворимое состояние и легко могут быть удалены.

2. Соли аммония [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ или $(NH_4)_2CO_3$] выделяют из растворов силикатов хлопьевидный осадок кремниевой кислоты. Известно, что в водных растворах силикаты легко гидролизуются:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + 2NaOH$$

---

[1] Состав пара молибдата аммония выражает формула $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$.

Прибавляемая соль аммония, например NH_4Cl, взаимодействует с одним из продуктов гидролиза — гидроксидом натрия:

$$2NaOH + 2NH_4Cl = 2NaCl + 2NH_4OH$$

поэтому равновесие гидролиза сдвигается в сторону накопления кремниевой кислоты, достаточного для образования осадка. Суммарное уравнение реакции:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O + 2NH_4Cl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl + 2NH_4OH$$

К 6—8 каплям раствора силиката натрия прибавьте столько же капель раствора хлорида аммония и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте появление студня кремниевых кислот. Полное осаждение иона SiO_3^{2-} солями аммония невозможно.

РЕАКЦИИ БОРАТ-ИОНОВ ($B_4O_7^{2-}$ и BO_2^-)

1. Проба на окрашивание пламени. Бесцветное пламя окрашивается летучими соединениями бора в зеленый цвет. Поскольку сами бораты нелетучи, их переводят в борно-этиловый эфир $B(OC_2H_5)_3$ действием серной кислоты и этанола:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$
$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH = B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$$

Пять капель раствора $Na_2B_4O_7$ выпарьте в тигле досуха, дайте остыть, прибавьте 3 капли концентрированной серной кислоты и 6 капель этанола C_2H_5OH (или CH_3OH). Подожгите полученную смесь и наблюдайте окрашивание пламени спирта в зеленый цвет.

2. Куркумовая бумага. Свободная борная кислота дает с куркумовой бумагой (или с раствором куркумы) красно-бурое окрашивание.

Каплю анализируемого раствора подкислите хлороводородной кислотой для вытеснения свободной борной кислоты, нанесите на полоску куркумовой бумаги и высушите ее. В присутствии борат-ионов на бумаге появляется красно-бурое пятно, не изменяющееся от действия кислот. При смачивании пятна каплей раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 1% окраска переходит в зеленовато-черную или фиолетовую (при отсутствии борат-ионов щелочь вызывает бурую окраску).

Выполнению реакции мешают окислители (нитраты, хроматы, хлораты), обесцвечивающие куркумовую бумагу.

§ 3. ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Вторая группа объединяет хлорид-ион Cl^-, бромид-ион Br^-, иодид-ион I^-, сульфид-ион S^{2-} и некоторые другие анионы, серебряные соли которых не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.

Реагент на 2-ю группу анионов — нитрат серебра $AgNO_3$ *в присутствии разбавленной азотной кислоты.* Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.

Анионы Cl^- и I^- имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах; в 1 л питьевой воды его должно быть не более 40 мг. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащиеся в верхнем слое более 2% солей, считают засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв, вызываемое главным образом солями $NaCl$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

Ионы хлора входят в состав таких удобрений, как хлорид аммония NH_4Cl, хлорид калия KCl, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, калийная соль $KCl + KCl \cdot NaCl$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Сулему $HgCl_2$ и хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ применяют как сельскохозяйственные яды.

Поваренная соль необходима в животноводстве. Наконец, свободная хлороводородная кислота содержится в желудочном соке млекопитающих и играет важную роль в пищеварении.

Бромиды обладают свойством успокаивать центральную нервную систему.

Соединения иода — постоянная составная часть организмов растений и животных. Последние получают иод с кормами и питьевой водой. Ионы I^- накапливаются тканями в виде иод-органических соединений; особенно много иода содержится в щитовидной железе. Недостаток иода в природных водах и в растительной пище вызвает у человека болезнь (зоб). Замечено, что от содержания иода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, иод — микроэлемент.

Сероводород и сульфиды образуются в природе при минерализации (разложении) белковых веществ.

РЕАКЦИИ ХЛОРИД-ИОНА

Нитрат серебра ($AgNO_3$) образует с ионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$$

постепенно темнеющий на свету из-за выделения свободного серебра.

Осадок хлорида серебра не растворим в кислотах, но легко растворяется в аммиаке с образованием диамминоаргенто-(I)-хлорида:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$$

При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ разрушается вследствие образования более прочного катиона NH_4^+ и хлорид серебра снова выпадает в осадок:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

К 4—5 каплям раствора хлорида натрия прибавьте 2—3 капли раствора нитрата серебра. К осадку хлорида серебра прибавляйте по каплям раствор аммиака до полного растворения. Разрушьте диамминоаргенто-(I)-хлорид $[Ag(NH_3)_2]Cl$ добавлением азотной кислоты. Наблюдайте появление мути хлорида серебра.

Если помимо хлорида серебра в осадке присутствуют иодид и бромид серебра, то при действии аммиака иодид серебра практически не растворяется, так как имеет очень небольшую величину ПР ($1{,}5\cdot10^{-16}$). У бромида серебра AgBr произведение растворимости несколько выше ($7{,}7\cdot10^{-13}$), и он заметно растворим в NH_4OH. Однако растворимость его можно понизить, если вместо NH_4OH воспользоваться раствором карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. Последний, гидролизуясь, создает столь небольшую концентрацию аммиака, что бромид серебра почти не растворяется. Таким образом, центрифугированием удается отделить растворимый $[Ag(NH_3)_2]Cl$ от осадка AgI и AgBr. Поскольку ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ не очень прочный, концентрация катионов Ag^+ в центрифугате оказывается достаточной, чтобы при введении ионов Br^- произведение растворимости бромида серебра было превышено. Поэтому при добавлении к прозрачному центрифугату нескольких капель раствора бромида калия KBr появляется обильная желто-белая муть бромида серебра AgBr. Это также указывает на присутствие в растворе иона Cl^-.

РЕАКЦИИ ИОДИД-ИОНА

Окислители. Анион I^- гораздо легче окисляется, чем хлорид- и бромид-ионы. Даже такие слабые окислители, как Fe^{3+} или Cu^{2+}, выделяют свободный иод из иодидов. Особенно часто в аналитической практике используют действие на иодиды хлорной воды и нитритов.

Хлорная вода легко вытесняет свободный иод из иодида:

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

Если при этом к раствору прилить бензол (или очищенный бензин) и встряхнуть смесь, то органический растворитель окрашивается иодом в фиолетовый цвет. Ничтожно малые количества выделившегося иода обнаруживают чувствительной реакцией с крахмальным клейстером.

Реакцию проводят в растворе, подкисленном 2 н. серной кислотой, так как в щелочной среде окраска иода обесцвечивается:

$$3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

Хлорную воду прибавляют к раствору осторожно, по каплям: избыток ее окисляет получившийся иод до иодноватой кислоты:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

При одновременном присутствии ионов I^- и Br^- хлорная вода сначала окисляет I^-. Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к обесцвечиванию фиолетовой окраски бензольного слоя, так как иод окисляется до иодноватой кислоты HIO_3. После этого начинается выделение брома, окрашивающего бензольный слой в красно-бурый цвет. Реакция служит для обнаружения ионов I^- и Br^- при их совместном присутствии.

§ 4. ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К 3-й группе анионов относят нитрат-ион NO_3^-, нитрит-ион NO_2^- и др. Соли этих анионов, в том числе бария и серебра, хорошо растворимы в воде. *Группового реагента на анионы 3-й группы нет.*

Известно, что азот — это один из важнейших элементов питания растений. Однако в почве он находится главным образом в виде органических соединений, непосредственно не доступных для растений. Растения усваивают только минеральные соединения, т.е. нитраты и соли аммония, которых в почве содержится 2—3% от общего количества азота. Содержание нитратов в почве определяют, чтобы выяснить обеспеченность растений азотом. Хорошо растворимые нитраты легко переходят из почвы в водную вытяжку, где и обнаруживаются качественными реакциями.

Интересно, что содержание азота в воде морей и океанов составляет $1{,}0 \cdot 10^{-5}$%. Поскольку количество воды на Земле исчисляется в $2 \cdot 10^{18}$ т и из них $1{,}2 \cdot 10^{18}$ т составляют морские воды, очевидно, что Мировой океан хранит около 120 млрд. т азота или приблизитель 530 млрд. т равновесного нитрат-иона, постоянно пополняемого за счет атмосферы, литосферы и плохой сорби-

руемости нитратов почвенным покровом планеты. Но технология избирательного извлечения нитрат-ионов из морских вод еще не разработана. Перспективно в этом отношении использование ионообменных сорбентов, которые должны содержать группы, избирательно поглощающие нитрат-ионы.

Нитраты входят в состав натриевой, калийной, аммонийной и известковой селитр [$NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$], нитрат-сульфата аммония $2NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$ и др. Нитраты всегда содержатся в природных водах. Питьевая вода может содержать их до 20 мг в 1 л. В отличие от нитратов нитриты очень ядовиты и делают воду непригодной для сельскохозяйственных животных и человека.

РЕАКЦИИ НИТРАТ-ИОНА

1. **Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$** окисляется ионом NO_3^- до продукта, имеющего темно-синюю окраску.

К 3—4 каплям раствора дифениламина $(C_6H_5)_2NH$ в концентрированной серной кислоте (на чистом часовом стекле) прибавьте палочкой очень немного раствора нитрата натрия. Так же окрашивают дифениламин ионы NO_2^-.

2. **Антипирин.** К 2 каплям раствора нитрата осторожно прибавьте каплю 5%-ного раствора антипирина $C_6H_5C_3HON_2(NO_2)(CH_3)_2$, 3 капли концентрированной серной кислоты и осторожно перемешайте. Наблюдайте ярко-красное окрашивание нитроантипирина $C_6H_5C_3ON_2(NO_2)(CH_3)_2$, переходящее в карминово-красное при разбавлении раствора.

РЕАКЦИИ НИТРИТ-ИОНА

1. **Сульфаниловая кислота и α-нафтиламин.** К капле нейтрального (или уксуснокислого) раствора нитрита на часовом стекле прибавьте 1—2 капли смеси сульфаниловой кислоты $H[SO_3C_6H_4NH_2]$ и α-нафтиламина $C_{10}H_7NH_2$, называемой реактивом Грисса — Илосвая. Появится красное окрашивание. Ион NO_3^- не дает этой реакции.

2. **Антипирин.** К 5 каплям водного раствора антипирина с массовой долей $C_6H_5C_3HON_2(CH_3)_2$ 5% прибавьте 2 капли раствора нитрита, каплю концентрированной серной кислоты и перемешайте стеклянной палочкой. Наблюдается ярко-зеленое окрашивание нитрозоантипирина $C_6H_5C_3ON_2(NO)(CH_3)_2$.

3. **Удаление нитрит-иона.** Анион NO_2^- имеет много общих реакций с

ионом NO_3^-. Поэтому нередко ионы NO_2^- удаляют перед обнаружением ионов NO_3^-. Достигается это нагреванием раствора нитрита с твердым хлоридом или сульфатом аммония:

$$NaNO_2 + NH_4Cl = N_2\uparrow + NaCl + 2H_2O$$

К 3—4 каплям раствора нитрита прибавьте твердого хлорида аммония до насыщения, в течение 5—6 мин нагревайте на водяной бане. Полноту удаления иона NO_2^- проверьте реакцией с перманганатом калия.

§ 5. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ 1—3-Й АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП *

Обычно анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора. Строгая последовательность операций при этом не обязательна. К реакциям отделения прибегают лишь в немногих случаях, например, при совместном присутствии анионов Cl^-, Br^-, I^- или S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и SO_4^{2-}. Анализ начинают с предварительных испытаний, позволяющих установить отсутствие некоторых ионов. Затем приступают к обнаружению отдельных анионов, которые могут присутствовать в растворе.

Ход анализа смеси анионов 1—3-й аналитических групп (без ионов-восстановителей SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} и NO_2^-)

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

1. Испытание реакции раствора. Кислая реакция анализируемого раствора указывает на отсутствие в нем анионов летучих и неустойчивых кислот, например CO_3^{2-} и некоторых других.

2. Проба на анионы 1-й группы и обнаружение иона SO_4^{2-}. Если раствор кислый, нейтрализуйте его раствором $Ba(OH)_2$. К 2—3 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавьте 3—4 капли группового реагента $BaCl_2$. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов 1-й группы. Нерастворимость его в 2 н. хлороводородной кислоте — признак присутствия иона SO_4^{2-}.

3. Проба на анионы 2-й группы и их обнаружение. К 2—3 каплям исходного раствора добавьте 3—4 капли раствора $AgNO_3$ — реагента на 2-ю группу. Нерастворимость полученного осадка в 2 н. азотной кислоте подтверждает присутствие анионов второй аналитической группы.

Если анионы 2-й группы присутствуют, то добейтесь полного осаждения их раствором нитрата серебра, отцентрифугируйте и промойте осадок. Используйте его для обнаружения ионов Cl^-, Br^- и I^-.

а) Растворение хлорида серебра и обнаружение иона Cl^-. Прибавьте к осадку 20—30 капель раствора карбоната аммония с массовой долей $(NH_4)_2CO_3$ 12% и взбалтывайте в течение 1 мин. При этом хлорид серебра растворяется с образованием $[Ag(NH_3)_2]Cl$, но только частично; бромид и иодид серебра остаются в осадке. Отцентрифугируйте осадок, разделите центрифугат на две порции. К одной из них прибавьте несколько капель азотной кислоты (появление мути $AgCl$ указывает на присутствие хлорид-иона). К другой порции центрифугата прибавьте несколько капель раствора бромида калия. Интенсивное помутнение раствора из-за выделения бромида серебра также указывает на присутствие хлорид-иона.

Отцентрифугированный осадок промойте и исследуйте, как описано ниже.

б) Переведение ионов Cl^-, Br^- и I^- в раствор, обнаружение Br^- и I^-. К осадку добавьте 5—6 капель воды и немного цинковой пыли. Тщательно перемешивайте содержимое пробирки палочкой около 1 мин. Осадок (т.е. свободное серебро и избыток цинка) отцентрифугируйте и отбросьте.

2—3 капли полученного центрифугата подкислите 2 н. серной кислотой и обнаруживайте ионы I^- и Br^- действием хлорной воды в присутствии бензола (или бензина). Ион Br^- можно обнаружить также реакцией с фуксинсернистой кислотой, а ион I^- — реакцией с нитритом натрия в присутствии крахмала.

ОБНАРУЖЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ АНИОНОВ

4. Обнаружение иона CO_3^{2-}. 5—6 капель испытуемого раствора поместите в склянку прибора для обнаружения газов и прилейте 6—8 капель 2 н. HCl. Помутнение известковой воды указывает на присутствие иона CO_3^{2-}.

5. Обнаружение иона PO_4^{3-}. К 2 каплям анализируемого раствора прибавьте избыток молибденовой жидкости, нагрейте на горячей бане; при необходимости добавьте несколько кристаллов нитрата аммония и

дайте постоять. В присутствии иона PO_4^{3-} выпадает желтый осадок $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$.

6. Обнаружение иона SiO_3^{2-}. К 3—4 каплям исследуемого раствора прибавьте 2 капли 2 н. раствора NH_4OH, 3 капли насыщенного раствора хлорида аммония и в течение 2—3 мин нагревайте на водяной бане. В присутствии аниона SiO_3^{2-} выпадает белый студневидный осадок кремниевых кислот.

7. Обнаружение иона NO_3^-. На чистое и сухое часовое стекло поместите 3—4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, внесите в него стеклянной палочкой немного испытуемого раствора и перемешайте. В присутствии NO_3^{2-} появится интенсивно синяя окраска. Можно воспользоваться и другими реакциями на ион NO_3^-.

8. Обнаружение иона BO_2^-. Возьмите в тигель 5—6 капель анализируемого раствора, выпарьте досуха, дайте остыть, прилейте к сухому остатку 2—3 капли концентрированной серной кислоты и немного этанола. Подожгите смесь. В присутствии иона BO_2^- пламя имеет зеленый цвет.

§ 6. АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА*

Подготовка вещества к качественному анализу. Подготовку вещества к анализу начинают с измельчения, но если образец представляет собой смесь мелких кристаллов, то растирания не требуется, достаточно перемешать его стеклянной палочкой.

Изучите физические свойства вещества, форму, величину и цвет кристаллов (или частиц). С помощью лупы можно заметить не только неоднородность смеси, но даже установить число компонентов в ней. Наличие в образце зеленых кристаллов позволяет предположить присутствие солей железа (II) и никеля (III), синих — меди (II), розовых — марганца (II) или кобальта (II).

Анализируемый образец делят на три части: одна предназначается для обнаружения катионов, другая — анионов, а третья расходуется на предварительные испытания.

Предварительные испытания и растворение вещества. К предварительным испытаниям относятся пробы на окрашивание пламени, получение цветных перлов тетрабората или гидрофосфата натрия-аммония

и т.п. Результаты их должны быть подтверждены систематическим анализом.

Пробы на растворимость сухого вещества начинают с обработки нескольких крупинок его дистиллированной водой на холоду, а если потребуется, то и при нагревании. Если вещество не растворимо в воде, испытывают растворимость его на холоду и при нагревании в уксусной кислоте, затем в разбавленной и концентрированной хлороводородной, в азотной и, наконец, в царской водке. Устойчивыми к действию перечисленных растворителей могут быть сульфаты бария и кальция, хлорид, бромид и иодид серебра, некоторые оксиды. Затруднительно растворение сульфатов бария и кальция, их приходится переводить в карбонаты сплавлением с карбонатами натрия или калия. Но большинство анализируемых веществ растворяется в воде, уксусной или в разбавленной хлороводородной кислоте.

Затем берут в центрифужную пробирку ~ 25 мг сухого вещества и добавляют 1 мл подходящего растворителя. Растворяя вещество в кислоте, следят за выделением газа. Обращают внимание на цвет полученного раствора; в слабокислых растворах железо (II) имеет зеленоватую окраску, железо (III) — желтоватую, медь (II) — голубую, кобальт (II) — розовую.

Обнаружение катионов. Растворив сухое вещество, приступают к обнаружению катионов. В ходе анализа смеси катионов получают сведения о присутствии анионов. Если сухое вещество растворилось в уксусной, разбавленной хлороводородной или азотной кислоте и в нем обнаружены катионы бария, то, очевидно, оно не содержит сульфат-анионов. Обнаружив катион бария в нейтральном или щелочном растворе, можно заключить, что все анионы 1-й группы отсутствуют. Обнаружение катиона серебра в растворе, не имеющем осадка, указывает на отсутствие анионов 2-й группы.

Карбонат-ионы могут быть обнаружены в ходе анализа катионов по выделению оксида углерода (IV) при подкислении.

Анализируйте раствор как смесь катионов 1—2-й групп (гл. X, § 5).

Обнаружение анионов. Содовая вытяжка. Иногда обнаружение анионов требует специальной подготовки сухого вещества; беспрепятственное обнаружение возможно лишь в присутствии катионов калия, натрия и аммония. Что же касается катионов 2—5-й групп вместе с магнием (II), то они мешают обнаружению анионов (дают осадки, проявляют окислительно-восстановительные свойства и т.п.). Чтобы удалить катионы "тяжелых металлов" и перевести все соли в натриевые, анализируемое вещество кипятят с карбонатом натрия (содой).

Около 0,1 г сухого вещества смешивают в тигле с 0,4 г карбоната натрия, приливают 50—60 капель воды и кипятят 5 мин, добавляя

воду взамен испарившейся. Затем содержимое тигля переносят в коническую пробирку, центрифугируют и отделяют осадок. Полученный центрифугат называют содовой вытяжкой. В ней и обнаруживают анионы 1—3-й групп, нейтрализовав содовую вытяжку уксусной кислотой для удаления избытка карбоната натрия.

Анализ содовой вытяжки начинают с проб на анионы 1-й и 2-й групп в отдельных порциях раствора.

Выполнив анализ, делают вывод о солевом составе образца. Если были открыты катионы натрия, калия, аммония и нитрат-анион, то образец представлял собой смесь натриевой, калийной и аммонийной селитр. Если же был обнаружен катион калия, а также сульфат- и нитрат-анионы, то сухое вещество представляет собой смесь двух удобрений — сульфата калия и калийной селитры.

Как правило, сухое вещество, выдаваемое для анализа, содержит соли, входящие в состав удобрений, микроудобрений, минеральной подкормки животных и сельскохозяйственных ядов.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА XIII

ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. ЗАДАЧИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Задача количественного анализа состоит в получении информации о содержании элементов (ионов), радикалов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте, а также в разработке методов, с помощью которых получают эту информацию. При количественном анализе измеряют интенсивность аналитического сигнала, т.е. находят численное значение оптической плотности раствора, расхода раствора на титрование, массы прокаленного осадка и т.п. По результатам количественного измерения сигнала рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе. Результаты определений обычно выражают в массовых долях, %.

С помощью количественного анализа находят массовые соотношения между элементами в соединениях, определяют количество растворенного вещества в определенном объеме раствора, иногда узнают содержание какого-нибудь элемента в однородной смеси веществ, например углерода в нефти или в природном газе. В сельскохозяйственной практике чаще всего определяют содержание того или иного компонента в неоднородных веществах, например: азота, P_2O_5 или K_2O — в азотных, фосфорных или калийных удобрениях, микроэлементов — в почве, сахаров — в растительном материале и т.п.

Количественный анализ нужен при оценке месторождений полезных ископаемых, для металлургии и химической промышленности, имеет значение для биологии и агрохимии, почвоведения, физиологии растений и др.

Новые проблемы перед количественным анализом ставит развивающееся народное хозяйство — промышленность и земледелие; таковы,

например, разработка методов разделения и количественного определения "редких" или рассеянных элементов (урана, титана, циркония, ванадия, молибдена, вольфрама и др.); определение ничтожно малых количеств примесей некоторых элементов (мышьяка, фосфора и др.) во многих металлах и микроэлементов в биологическом материале, в почвах.

Количественный анализ позволяет биологам получить необходимые сведения о составе организмов животных и растений, изучить влияние отдельных элементов на их рост, развитие и продуктивность.

Основные объекты количественного исследования в сельском хозяйстве — это почва, растения, удобрения, сельскохозяйственные яды, корма и т.п. Почвы анализируют для того, чтобы определить степень обеспеченности растений питательными веществами. Количественный анализ минеральных удобрений служит для проверки содержания в них полезных для сельскохозяйственных культур компонентов (азота, P_2O_5, K_2O), а анализ сельскохозяйственных ядов — для нахождения количества действующего начала. Состав кормов необходимо знать, чтобы правильно составить рационы животных. Анализируют также продукцию животноводства и растениеводства.

§ 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Защита окружающей среды от загрязнений — задача первостепенной государственной важности. Иногда загрязнение экологических объектов ставят по опасности на второе место после термоядерной войны. Разумеется, проблема охраны окружающей среды решается многими науками в рамках международных программ ЮНЕСКО, но количественный анализ играет в этом важнейшую роль.

Интенсивное загрязнение окружающей среды объясняется быстрым ростом промышленного производства. Природные воды загрязняются применяемыми в сельском хозяйстве пестицидами, гербицидами, минеральными удобрениями, которые токсичны не только для насекомых и растений, но и для человека. Остатки пестицидных (гербицидных) соединений накапливаются в почвах, воде, растениях и в атмосфере. Поэтому пищевые продукты, получаемые из обработанных ими растений, могут содержать остатки токсикантов, опасные для здоровья населения.

В нашей стране содержание вредных примесей в экологических объектах регламентируется государством и контролируется токсикологическими лабораториями бассейновых инспекций, станции химизации

сельского хозяйства и защиты растений. Так, согласно правилам охраны поверхностных природных вод от загрязнений, в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не допускается присутствия даже следов ДДТ, гексахлорана, хлорофоса и его производных. Кроме того, установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) для других пестицидов и гербицидов. Например, предельно допустимые концентрации в 1 л воды составляют: 1 мг для 2,4-Д, 2 мг для далапона, 5 мг для трихлорацетата.

Известно, что промышленные предприятия сбрасывают в окружающую среду технические воды, содержащие ядовитые тяжелые металлы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) ионов тяжелых металлов в природных водах также регламентируются и составляют в 1 л (мг): для ртути (II) 0,005, для никеля (II) и свинца (II) 0,1, для меди (II) и кобальта (II) 1. Поэтому необходимо аналитическое обеспечение агроэкологического мониторинга.

Основные сведения о роли количественного анализа в защите окружающей среды студенты получают уже на первом курсе.

Из всего разнообразия методов аналитического контроля загрязненности агрофитоценозов можно выделить следующие важнейшие направления.

Определение пестицидных (гербицидных) остатков. В настоящее время в природных водах, почве, растительном материале и продукции пищевой промышленности определяют по стандартным методикам хлор- и фосфорорганические пестициды, ДДТ, хлорофос, бутифос, карбофос, фосфамид, фозалон и др. Нередко приходится определять следы динитросоединений (трефлана, нитрофора, акрекса), а также которана, фентиурама и др. Для их определения используют фотометрические (гл. XXV, § 7) и газохроматографические (гл. XXXII, § 15) методы, последние особенно эффективны.

В Кубанском Государственном аграрном университете разработаны методы концентрирования хлорацетатов, хлорпропионатов, хлорбензоатов и хлорфеноксиацетатов анионитами из природных вод, почв и растений перед количественными (спектрофотометрическими) определениями (гл. XXXII, § 10).

Определение ионов тяжелых металлов. Чаще всего в сточных водах предприятий и в природных водах определяют ртуть, свинец, кадмий, олово, цинк, сурьму и другие токсичные ионы. При этом используются физико-химические методы (амперометрические, экстракционно-фотометрические и др.), описанные в гл. XXV—XXXII.

Определение нитратов в продуктах растениеводства. В последнее время из-за повышенного содержания нитратов в почвах, питьевой воде и продуктах растениеводства возникла необходимость контроля

пищевых продуктов. Определяют содержание нитратов ионометрическим (гл. XXXI, § 8) или фотометрическим (гл. XXV, § 8) методами.

Кроме того, экологические объекты исследуют на содержание радионуклидов. Для этого применяют индивидуальные дозиметры (КИД-1, КИД-2), дозиметры полевые (ДП-24, ДП-5А и др.), а также специальные рентгенометры (ДП-16, РМ-2М и др.). Для количественного определения содержания отдельных элементов используют радиометрический анализ (гл. XXXIII).

§ 3. СОВРЕМЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Современные методы количественного анализа классифицируют по измеряемым свойствам, таким, как масса вещества, объем раствора реактива, интенсивность спектральных линий элементов, поглощение видимого, инфракрасного или ультрафиолетового излучения, рассеивание света суспензиями, вращение плоскости поляризации, адсорбционные свойства сорбентов, электрическая проводимость раствора, электродный потенциал, сила диффузного тока, число радиоактивных частиц и т.п.

В табл. 10 приведены важнейшие методы количественного анализа, характеризуются возможности (или ограничения) их применения — порог чувствительности, т.е. определяемые количества элемента. При этом, несмотря на условность градации, макроколичествами определяемого элемента считают 0,05—0,5 г, полумикроколичествами — 0,01—0,05 г, микроколичествами — 0,1—10 мг, ультрамикроколичествами — 10—100 мкг, субмикроколичествами — менее 10 мкг.

Таблица 10. **Важнейшие методы количественного анализа**

Измеряемая физическая величина (свойство)	Название метода	Масса вещества, доступная определению
Масса	Гравиметрические	Макро-, микро- и ультрамикроколичества
	Масс-спектральные	Микроколичества
Объем (раствора, газа, осадка)	Титриметрические	Макро-, микро- и ультрамикроколичества
	Газоволюметрические	То же
	Объемно-седиментометрические (по объему осадков)	Макро-, микро- и ультрамикроколичества

Измеряемая физическая величина (свойство)	Название метода	Масса вещества, доступная определению
Плотность	Денсиметрические	Макро- и микроколичества
Поглощение или испускание инфракрасных лучей. Колебания молекул	Инфракрасная спектроскопия	То же
	Комбинационное рассеяние	»
Поглощение или испускание видимых, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей. Колебания атомов. Рассеяние света	Спектральные. Фотометрия пламени	Полумикро- и микроколичества
	Рентгеноспектральные	То же
	Фотометрические (колориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия)	»
	Атомно-абсорбционная спектроскопия	»
	Люминесцентные и флуоресцентные	Микроколичества
Показатель преломления	Рефрактометрические, интерферометрические	Макроколичества
Вращение плоскости поляризации	Поляриметрические	»
Сила диффузного тока при восстановлении или окислении на электроде	Полярографические (вольтамперные)	Полумикро- и микроколичества
Количество электричества для электродной реакции	Кулонометрические	Микро- и субмикроколичества
Электродный потенциал	Потенциометрические	Макро- и микроколичества
Электрическая проводимость	Кондуктометрические (включая высокочастотное титрование)	То же
Радиоактивность	Метод радиоактивных индикаторов	Макро-, микро- и субмикроколичества
	Радиоактивационный	Микро- и субмикроколичества

Измеряемая физическая величина (свойство)	Название метода	Масса вещества, доступная определению
Скорость реакции	Кинетические	Макро- и микроколичества
Тепловой эффект реакции	Термометрические	Макроколичества
Вязкость и текучесть	Вискозиметрические	»
Поверхностное натяжение	Тензометрические	»
Понижение точки замерзания, повышение точки кипения, осмотическое давление, упругость пара	Криоскопические Эбуллиоскопические	» »

Методы количественного анализа подразделяют на химические, физические и физико-химические.

К **химическим методам** относят гравиметрический, титриметрический и газоволюметрический анализы (гл. XVI и XVII).

Физические и физико-химические методы анализа условно называют инструментальными. Принципиальные основы их изложены в гл. XXV–XXXIII.

Кроме того, существуют так называемые методы разделения смесей веществ (или ионов). К ним, помимо различных видов хроматографии (гл. XXXII), относят экстракцию органическими растворителями, возгонку (и сублимацию), дистилляцию (т.е. отгонку летучих компонентов), химические методы фракционного осаждения и соосаждения (гл. VI).

Разумеется, приведенная классификация не охватывает все методы, используемые современным количественным анализом; в ней перечислены только наиболее распространенные из них.

§ 4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Гравиметрический анализ — наиболее старый, "классический", но достаточно точный метод. Сущность его состоит в том, что "навеску" анализируемого материала переводят в раствор, осаждают нужный компонент в виде малорастворимого соединения определенного соста-

ва, отделяют осадок, освобождают его от примесей и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют массовую долю (%) данного компонента в веществе. Например, при определении содержания хлора в хлоридах анион Cl^- осаждают катионом Ag^+ и по массе осадка хлорида серебра вычисляют массовую долю хлора.

Другой такой же старый "классический" метод — это *титриметрический анализ*. Он основан на измерении объемов реагирующих растворов, причем концентрация раствора реактива должна быть точно известна. В титриметрическом анализе реактив приливают к исследуемому раствору только до того момента, когда прореагируют эквивалентные количества веществ. Определяют этот момент с помощью индикаторов или другими способами. Зная концентрацию и объем реактива, израсходованного на реакцию, вычисляют результат определения. Так, по количеству израсходованной щелочи находят содержание кислоты в анализируемом материале. Большое значение в титриметрическом анализе имеют методы, основанные на реакциях комплексообразования (гл. II).

Газоволюметрический анализ применяют в контроле технологических процессов. Принцип его состоит в определении объема отдельных компонентов газовой смеси, поглощаемых при пропускании через специальные реактивы.

Например, содержание CO_2 в топочных газах определяют по уменьшению объема пробы после встряхивания ее с концентрированным раствором KOH, поглощающим оксид углерода (IV).

В агрохимических лабораториях часто определяют содержание карбоната кальция $CaCO_3$ в природном известняке по объему оксида углерода (IV), выделившегося после обработки пробы HCl.

Однако химические методы не всегда удовлетворяют требованиям контроля производства. Например, они недостаточно чувствительны для определения некоторых примесей в исследуемых материалах. Помимо этого, гравиметрические определения слишком длительны, а титриметрические имеют ограниченную область применения. Поэтому в настоящее время много внимания уделяют разработке новых, более чувствительных и быстрых ("экспрессных") методов анализа. Наиболее перспективны в этом отношении физико-химические и физические методы.

§ 5. ТОЧНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Содержание той или иной составной части анализируемого вещества определяют не одним измерением, а в результате ряда операций и измерений. Между тем выполнение их может быть связано с ошибка-

ми. Так, возможны ошибки при отборе и обработке средней пробы, при взятии навески, при осаждении, а также при фильтровании, промывании и взвешивании осадка. Естественно, что все они скажутся на результате анализа. Как бы тщательно ни выполнялось определение, результат его всегда содержит некоторую ошибку, т.е. несколько отличается от действительного содержания определяемого компонента в веществе. Ошибки анализа подразделяют на систематические (постоя нные) и случайные.

Систематические ошибки обусловлены постоянными причинами, связанными с применяемым методом анализа. Поэтому их можно предусмотреть и либо избежать, либо внести в вычисление необходимую поправку. Рассмотрим важнейшие виды систематических ошибок.

Все ошибки, обусловленные недостатками избранного метода анализа (например, не вполне количественным течением реакции, частичным растворением осадка, разложением его при прокаливании и т.п.), называют *методическими*. Они всегда снижают точность определения, устранить их трудно.

Ошибки, зависящие от квалификации работающего и от тщательности выполнения отдельных аналитических операций, считают *оперативными*. Они возникают, например, из-за недостаточного или чрезмерного промывания осадка, прокаливания его при слишком высокой температуре, взвешивания горячего предмета и т.п. При аккуратной работе эти ошибки сводятся до минимума и их можно не учитывать. Однако при отсутствии навыков они могут быть настолько велики, что результат анализа оказывается совершенно неправильным.

Ошибки, обусловленные субъективными особенностями работающего, называют *индивидуальными*.

Бывают ошибки, связанные с особенностями применяемых приборов и реактивов. Они вызываются недостаточной точностью весов или использованием непроверенных разновесов, наличием примесей в реактивах и т.п.

Случайные ошибки обусловливаются различного рода случайными причинами, как, например, резким повышением температуры в сушильном шкафу или в муфельной печи, попаданием в раствор или в тигель посторонних веществ. Заранее предвидеть и учесть такие ошибки невозможно. Чтобы исключить влияние случайных ошибок на результат анализа, выполняют несколько параллельных определений (обычно два). Если при этом получаются близкие результаты, то берут среднее арифметическое. С увеличением числа повторных определений точность среднего арифметического повышается (до известного предела) и, таким образом, уменьшается величина отклонения от действительного содержания компонента в анализируемом веществе.

Отклонения результатов отдельных определений от среднего арифметического характеризуют *воспроизводимость* того или иного метода. Однако хорошую воспроизводимость определений (т.е. получение близких результатов) еще нельзя считать доказательством точности метода. В самом деле, метод, будучи весьма неточным, может давать хорошую воспроизводимость определений. Последняя указывает только на отсутствие случайных ошибок, но ничего не говорит об ошибках методических, повторяющихся при всех параллельных определениях. В учебных лабораториях чаще всего ограничиваются двухкратными определениями.

Операции титриметрического анализа также выполняются с некоторыми, хотя и сравнительно небольшими, ошибками. Считают, что всякое титриметрическое определение включает в себя: 1) ошибку определения титра раствора; 2) ошибку титрования анализируемого вещества. Первая зависит от точности взвешивания стандартного вещества и правильности измерения объема раствора. Вторая определяется точностью титрования, т.е. правильностью установления точки эквивалентности с помощью индикатора. Например, если капля раствора, прибавляемая к исследуемой жидкости, имеет слишком большой объем, то этим создается вероятность добавить не строго эквивалентное, а большее количество вещества.

Выполняя титриметрические определения, стремятся к тому, чтобы точность их достигла 0,1%. Естественно, что для этого каждая отдельная операция анализа должна быть выполнено с не меньшей точностью (при правильно выбранном индикаторе).

Ошибки титриметрического анализа также подразделяют на *систематические* и *случайные*. Обычно систематические ошибки очень невелики. Причины их будут рассмотрены далее при описании отдельных методов; здесь же ограничимся только одним примером.

Пусть вблизи конечной точки титрования оставалось недотитрованным такое количество вещества, на которое необходимо израсходовать только 0,01 мл раствора. Но объем прибавляемой из бюретки капли был равен 0,06 мл, и добавление ее вызвало избыток раствора в 0,06 — 0,01 = 0,05 мл. Если при этом на все титрование было израсходовано 25,00 мл раствора, то избыток в 0,05 мл составляет 0,2%. Очевидно, что в рассматриваемом случае точность окончательного результата анализа уже не может стать выше 0,2%. Поэтому при выполнении титриметрических определений стремятся, чтобы объем вытекающих капель был возможно меньшим.

Когда исследуемое вещество титруют в тех же условиях, в каких устанавливался титр раствора, ошибки, допущенные при этих операциях, могут оказаться приблизительно одинаковыми, но противопо-

ложными по знаку. В таком случае систематические ошибки взаимно компенсируют друг друга.

На результат анализа могут оказывать влияние и случайные ошибки. Чтобы устранить их, титриметрические определение повторяют несколько раз и берут среднее. Однако, вычисляя средний результат, допускают отклонения не более 0,3%. Результаты определений, отличающиеся на большую величину, отбрасывают при вычислении среднего арифметического. Например, если в четырех определениях нормальной концентрации раствора NaOH были получены значения 0,1134, 0,1135, 0,1142 и 0,1136, то число 0,1142 отбрасывают, оно отличается от наименьшего числа 0,1134 на 0,8%. Из остальных величин берут среднее арифметическое.

Нельзя удовлетворяться недостаточно близкими результатами титрований, но и не следует добиваться недостижимой сходимости результатов титрования.

Ошибки определений выражают различными способами и подразделяют на абсолютные и относительные.

Абсолютная ошибка представляет собой разность между найденным результатом анализа и истинным содержанием определяемого компонента в исследуемом веществе: $\Delta x = m_{\text{ист}} - m_{\text{найд}}$.

Например, если истинное содержание кристаллизационной воды в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ составляет 14,75 массовых долей (%), а в результате анализа было найдено 14,68 массовых долей (%), то абсолютная ошибка определения равна

$$\Delta x = 14{,}68 - 14{,}75 = -0{,}07\%.$$

Относительная ошибка, как говорит само название, представляет собой отношение абсолютной ошибки к измеряемой величине. Это отношение умножают на 100, чтобы выразить ошибку в процентах:

$$\Delta x_{\text{отн}} = (\Delta x / m_{\text{ист}})100.$$

Так, относительная ошибка определения кристаллизационной воды в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ составляет

$$\Delta x_{\text{отн}} = (-0{,}07/14{,}75)100 = -0{,}48\%.$$

Относительная ошибка может иметь как отрицательное, так и положительное значение. Ею пользуются чаще, чем абсолютной, так как она лучше характеризует точность определения.

В ходе анализа ошибки отдельных операций могут частично (или полностью) компенсировать друг друга. Такая компенсация имеет

место, например, когда все взвешивания, относящиеся к определению, производят на одних и тех же весах и одним и тем же разновесом.

В целом гравиметрический анализ более точен, чем титриметрический, но гравиметрические определения гораздо длительнее.

Об отсутствии случайных ошибок судят по воспроизводимости определений. Воспроизводимость устанавливают путем математической обработки результатов анализа, основанной на теории вероятности. Обычно используют алгебраические методы расчета воспроизводимости.

Если выполнено n определений и получены величины x_1, x_2, ..., x_n, то среднее арифметическое $\bar{x}$ равно:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + ... + x_n)/n.$$

Если систематические ошибки отсутствуют и число измерений n очень велико (т.е. стремится к бесконечности), наблюдается нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных ошибок (рис. 1); по оси абсцисс откладывают значения определяемой величины (x), а по оси ординат — вероятности получения их при анализе. Из рисунка видно, что а) наиболее вероятным значением определяемой величины надо считать среднее арифметическое $\bar{x}$ из n определений x_i; б) одинаково вероятны отклонения от среднего арифметического как со знаком плюс, так и со знаком минус; в) более вероятны малые отклонения от среднего арифметического, чем большие.

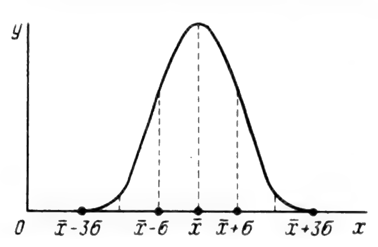


Рис. 1. Нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных ошибок

Поскольку всякая ошибка (как положительная, так и отрицательная) характеризует отклонение от среднего арифметического, при вычислении воспроизводимости знаки отклонений отбрасывают. Поэтому среднее отклонение $d_{ср}$ находят как сумму отклонений без знаков, деленную на число наблюдений n:

$$d_{ср} = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})}{n},$$

где x_i — результаты отдельных наблюдений, а $\bar{x}$ — среднее арифметическое. В большинстве случаев этого уравнения достаточно для характеристики воспроизводимости результатов анализа. Чем меньше значение $d_{ср}$, тем точнее выполнено определение и тем меньше результат его

искажен случайными ошибками. Но более правильное представление о значении случайных ошибок дает стандартное отклонение σ, вычисляемое по уравнению

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})}{n}} = \sqrt{\frac{\Sigma d_i^2}{n}}.$$

Теоретически считается, что при большом числе определений с вероятностью или надежностью $\alpha = 0{,}997$ случайная ошибка определений не выйдет за пределы $\pm 3\sigma$ (рис. 1). Установлено, что при большом числе определенный результат x, выходящий за пределы $\bar{x} \pm 3\sigma$, получается только в трех случаях из каждой 1000 определений.

Однако в теории вероятности принято более строгое выражение для характеристики ошибки через так называемое среднее квадратическое отклонение отдельного определения s:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}.$$

Это уравнение точнее, так как в знаменателе подкоренного выражения стоит $n - 1$, что делает невозможным расчет воспроизводимости на основании одного опыта. Кроме того, при возведении в квадрат отрицательные значения отклонений становятся положительными.

Пример. В результате пяти параллельных опытов получены следующие значения содержания магния в известняке (в %): 5,24, 5,37, 5,33, 5,38, 5,28

Решение. Вычисляют среднее арифметическое:

$$\bar{x} = (5{,}24 + 5{,}37 + 5{,}33 + 5{,}38 + 5{,}28)/5 = 5{,}32\%.$$

Отклонения каждого результата от среднего (%) составляют: –0,08; +0,05; +0,01; +0,06 и –0,04. Поэтому по упрощенному уравнению, отбрасывая знаки отклонений, находят среднее отклонение:

$$d_{\text{ср}} = (0{,}08 + 0{,}05 + 0{,}01 + 0{,}06 + 0{,}04)/5 = 0{,}05\%.$$

Отсюда надежность среднего результата $x = 5{,}32 \pm 0{,}05$.

Квадраты величин отдельных отклонений составляют 0,0064; 0,0025; 0,0001; 0,0036; 0,0016. Из них находят среднее квадратическое отклонение определения:

$$s = \sqrt{\frac{0{,}0064 + 0{,}0025 + 0{,}0001 + 0{,}0036 + 0{,}0016}{5 - 1}} = 0{,}06\%.$$

Из решения следует, что значения ошибок, полученные по упрощенному уравнению, хорошо совпадают со значениями, вычисленными по уравнению для среднего квадратического отклонения.

Математическую статистику при аналитических работах используют редко, так как обычно не выполняют более двух параллельных опытов. Чаще сравнивают средние арифметические величины с данными, получаемыми по проверенному стандартному методу[1].

Среднее квадратическое отклонение используют для метрологической аттестации методов анализа и приборов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем состоит задача количественного анализа?
2. Перечислите важнейшие методы количественного анализа.
3. В чем сущность гравиметрического и титриметрического анализа?

ГЛАВА XIV

ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. ЗНАЧЕНИЕ КОМПЬЮТЕРИЗАЦИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Применение электронно-вычислительной техники в аналитической химии должно занять достойное место, как и при изучении других химических дисциплин. Это одно из перспективных направлений перестройки преподавания химических наук в высшей школе.

С использованием ЭВМ связывают надежды на дальнейшую интенсификацию и индивидуализацию процесса обучения аналитической химии. Компьютеризацию рассматривают как средство повышения качества подготовки специалистов.

Пока ЭВМ используют для изучения аналитической химии главным образом на кафедрах ведущих вузов, но опыт этой работы распространяется медленно из-за недостатка информации о наличии готовых разработок программных средств (ПС) и автоматизированных учебных курсов (АУК)[2].

---

[1] Подробно см.: **Доерфель К.** Статистика в аналитической химии/Под ред. В.В. Налимова. М., 1969.

[2] Подробно см.: Преподавание аналитической химии в условиях перестройки высшей школы. Тезисы 2-й Всесоюзной учебно-методической конференции. Харьков, 1989. С. 112—132.

Самостоятельная же разработка программ по аналитической химии не всегда выполнима и лимитируется отсутствием необходимых программных микрокалькуляторов (ПМК).

Между тем возможности ЭВМ определяются их конструкцией, способом ввода, вывода и хранения числовой информации, особенностями выполнения операций с этими числами. Операции выполняются электронно-вычислительными машинами по командам, подаваемым посредством нажатия соответствующих клавишей. Большое число выполняемых операций, указанных на клавиатуре, а также правила подачи команд образуют входной язык для ЭВМ того или иного типа. Совокупность указанных на клавиатуре символов операций (операторов) составляет лексикон (словарный запас) входного языка электронно-вычислительной машины данного типа.

§ 2. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОПРОЦЕССОРНОЙ ТЕХНИКИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В химической литературе появились учебные пособия по изучению основ информатики и вычислительной техники[1], о применении микрокалькуляторов при изучении химических дисциплин.

Обеспеченность химических кафедр микропроцессорной техникой еще остается недостаточной. Наиболее применяемый на лабораторных занятиях микрокалькулятор "Электроника Б3-21" (рис. 2), известны и другие счетно-вычислительные машины.

Рис. 2. Передняя панель микроЭВМ "Электроника Б3-21"

Использование микрокалькуляторов не только облегчает выполнение расчетов, но и способствует более глубокому усвоению методики решения аналитических задач. Наиболее перспективно применение на занятиях по аналитической химии современных микрокалькуляторов, работающих в режиме программирования. Например, в память микрокалькулятора "Электроника Б3-21" может быть записана программа длиной 60 шагов. У следую-

[1] Изучение основ информатики и вычислительной техники/Под ред. А.П. Ершова, В.М. Монахова. Ч. 1, 2. М., Просвещение, 1985.

щих моделей микрокалькуляторов этого типа объем памяти еще больше, что дает возможность ввести в программу расчеты абсолютной и относительной ошибок определения, среднего значения величин, дисперсии и т.п.

Помимо решения расчетных задач, микрокалькуляторы служат для обработки результатов лабораторных работ по аналитической химии.

На некоторых кафедрах при решении химических задач студенты используют калькуляционную машину НИСАК-5, выполняющую не только четыре основных арифметических действия, но и более сложные вычислительные операции.

Кроме того, для расчетов по аналитической химии используют электронные клавишные вычислительные машины "Электроника МК-52", "Электроника 61" и др. При этом числа и команды для выполнения операций вводятся вручную при помощи клавиатуры, а результаты вычислений высвечиваются на табло. Использование счетно-вычислительной техники дает существенную экономию времени при выполнении сложных и длительных вычислений.

Но самое главное — применение ЭВМ в аналитической химии для выполнения автоматизированных учебных курсов (АУК) или разделов, а также в качестве программных средств (ПС) для разработок расчетного характера.

§ 3. АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ УЧЕБНЫЕ КУРСЫ (АУК) ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Использование автоматизированных учебных курсов или разделов может существенно ускорить внедрение активных методов учебы в аналитической химии.

Автоматизированные учебные программы уже разработаны в ряде вузов. Для каждой конкретной автоматизированной программы приводятся: наименование; алгоритмический язык, на котором разработана программа; тип ЭВМ, пригодный для выполнения программы; краткие сведения о содержании программы; вуз, в котором находятся разработчики и держатели автоматизированной программы.

При этом учитывают возможности используемых электронно-вычислительных машин в настоящее время. Выбирая ту или иную автоматизированную программу, нужно предварительно выяснить, можно ли ее выполнить на имеющейся технике, удастся ли переделать ее или перейти на иной алгоритмический язык и т.п.

В табл. 11 приведены сведения о разработанных автоматизированных учебных курсах (разделах) по аналитической химии.

Т а б л и ц а 11. **Автоматизированные учебные работы по аналитической химии**

Наименование работы	Алгоритмический язык программы	Тип ЭВМ	Назначение работы	Место разработки программы
Ошибки титрования	ДИСПАТОС	ЭВМ ЕС1035	Программа включает расчет различных индикаторных ошибок при кислотно-основном титровании	Белорусский госуниверситет
Гравиметрия	»	То же	Программа для контроля знаний, включает определение остаточной концентрации, полноты осаждения и т.п.	То же
"Контроль"	БЕЙСИК	МИКРОЭВМ "Электроника ДЗ-28"	Программа для проверки результатов лабораторных работ (среднее арифметическое, дисперсия и т.п.)	Симферопольский госуниверситет
"Практик"	»	"Искра-226"	Контролирующая программа по расчету кривых титрования	Белгородский технологический институт строительных материалов

Системный анализ смеси катионов	БЕЙСИК	МикроЭВМ "Электроника ДЗ-28 »	Контролирующе-обучающая программа по системному анализу смеси катионов	Алтайский медицинский институт
Анализ смеси анионов	»	То же	Контролирующе-обучающая программа по анализу смеси анионов	То же
Титриметрические методы анализа	»	»	Контролирующая программа по количественному анализу веществ	»
То же	»	»	Обучающая программа	Казанский химико-технологический институт

Использование этих автоматизированных программ ускорит внедрение активных методов в изучение аналитической химии.

§ 4. ПРОГРАММИРОВАННЫЕ СРЕДСТВА (ПС) РАСЧЕТНОГО ХАРАКТЕРА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электронно-вычислительные машины входят в конструкции современных приборов, позволяющих получить возможно больше аналитической информации.

Кроме этого, ЭВМ используют как программированные средства расчетного характера для решения многих теоретических и экспериментальных задач, чаще всего для вычисления равновесных концентраций и теоретических кривых титрования. Следовательно, ЭВМ необходимы для обоснования оптимальных параметров титриметрических определений. Без этого выполнение расчетов затруднительно, так как осложняется большим числом равновесий, зависящих от природы растворителя и титруемого соединения.

Кроме того, применение ЭВМ в аналитической химии позволяет поддерживать необходимую точность количественных определений.

В связи с этим в некоторых вузах уже разработаны автоматизированные программы для расчета на ЭВМ равновесных концентраций веществ. Например, на кафедре аналитической химии Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева создана одна из первых автоматизированных программ для расчета равновесных концентраций ионов при титровании кислот основаниями (или оснований кислотами). Эта программа осуществлялась на ЭВМ "Мир-1" и "Минск".

Применение электронно-вычислительной техники непрерывно растет. Это обусловлено повышением требований к качеству и количеству аналитической информации, основанием новых методов анализа, увеличением объема числовых данных, обработка которых по времени превосходит возможности аналитика.

ЭВМ автоматически решают математические задачи, последовательно выполняют операции с числами по заранее составленной программе, введенной в память машины. Вся программа автоматических вычислений — это способ решения задачи на языке, понятном для ЭВМ. Вследствие этого перед разработкой программы и вводом ее в запоминающее устройство машины избранный способ решения задачи представляют алгоритмом, т.е. точным описанием последовательности операций с исходными числами, приводящим к нужному результату.

Автоматизированная программа, составленная на входном алго-

ритмическом языке и введенная в ЭВМ, переводится с помощью специального устройства на внутренний язык машинных кодов.

Весьма существенно, что входные алгоритмические языки программируемых электронно-вычислительных машин более высокого уровня, чем языки универсальных ЭВМ.

В табл. 12 приведены краткие сведения о программированных разработках расчетного характера, используемых в вузах.

Таблица 12. **Программирование разработки расчетного характера по аналитической химии**

Наименование программы	Алгоритмический язык программы	Тип ЭВМ	Назначение программы	Место разработки программы
Определение концентрации ионометрическим методом стандартных добавок	БЕЙСИК	"Электроника-60", ЭВМ"СМ-4"	Обучающе-расчетная программа для обработки результатов лабораторных измерений	Горьковский госуниверситет
"Н2А"	»	МикроЭВМ "Электроника ДЗ-28 »	Для расчета рН и концентрации компонентов кислотно-основного равновесия	Симферопольский госуниверситет
"Эквивалент"	Кодово-символьный	"Электроника ДЗ-34", "МК-54" и "МК-56"	Для расчета точки эквивалентности по данным потенциометрического титрования	Томский госуниверситет
Расчет кривых титрования	БЕЙСИК	"Электроника-60"	Программа охватывает титрование протолитов различной силы	Красноярский госуниверситет
Построение кривых титрования	»	"Электроника ВЗ-43", ЭВМ "Искра-1256"	Программа построения кривых титрования трех типов	Запорожский индустриальный институт

Наименование программы	Алгоритмический язык программы	Тип ЭВМ	Назначение программы	Место разработки программы
Иодометрия. Определение окислителей	БЕЙСИК	"Электроника ВЗ-34", "Электроника МК-54", "Электроника "МК-61"	Программа вычисляет массовую долю окислителя	Ивано-Франковский медицинский институт
Построение кривых окислительно-восстановительного титрования	»	"Электроника ДЗ-28"	Программа рассчитывает и строит кривые титрования	Алтайский медицинский институт
Построение кривых кислотно-основного титрования	»	То же	Моделирование расчета и построения кривых кислотно-основного титрования	То же
"Мокрит"	»	"Искра-226"	Для моделирования процесса кислотно-основного титрования	Белгородский технологический институт стройматериалов
Статистика 1 и 2	»	"Электроника ДЗ-28"	Статобработка результатов и регрессивный анализ	Казанский химико-технологический институт
Титриметрия	»	То же	Расчет кривых титрования	То же

Применение их может содействовать успешной компьютеризации изучения аналитической химии.

Сельскохозяйственные вузы имеют возможность получать готовые разработки программных средств (ПС) и автоматизированных учебных

курсов (АУК) из Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева, где химические кафедры уже имеют такие материалы.

Использование ЭВМ в учебном процессе считается обязательным для студентов сельскохозяйственных вузов. Так, программа по химии для инженерно-технических специальностей, утвержденная в 1988 г., рекомендует примерный перечень автоматизированных учебных курсов (АУК), предполагающих работу на персональных компьютерах.

Применение персональных компьютеров будет включено и в программы по аналитической химии для студентов сельскохозяйственных вузов.

ГЛАВА XV

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ

Известно, что закон сохранения массы вещества был экспериментально доказан М.В. Ломоносовым на основе точного взвешивания вещества до и после реакции. Д.И. Менделеев также указывал, что точное взвешивание составляет начало и конец количественных анализов. Аналитические весы и в настоящее время остаются самым необходимым и самым точным прибором, применяемым в химическом анализе. Правильность его результатов часто определяется точностью измерения массы.

Эксплуатация аналитических весов требует соблюдения определенных правил. Обычно аналитические весы устанавливают в специальной весовой комнате на мраморном (или деревянном) столе, прикрепленном к стене кронштейнами.

В весовой комнате не должно быть агрессивных веществ, прямого солнечного освещения, резких колебаний температуры.

Промышленность выпускает аналитические весы различных конструкций. Широко используются двухчашечные (равноплечные) аналитические весы, в частности, аналитические демпферные весы типа АДВ (АДВ-200 и АДВ-200М), а также весы лабораторные аналитические ВЛА-200 и весы лабораторные равноплечие ВЛР-200. Процедура наложения разновесок у этих весов частично (или полностью) механизирована.

В агрохимических лабораториях, кроме того, встречаются весы автоматические одночашечные ВАО-200, Л-200 и другие с зеркальной или цифровой индикацией. Эти весы исключают ошибку оператора.

Наконец, для исследовательской работы используют электронные весы отечественного производства ЭМ-1 или фирмы "Сарториус" с автоматической регистрацией изменения массы.

Весы типов АДВ-200, ВЛА-200 и ВЛР-200 (рис. 3) предназначены для взвешиваний с предельной нагрузкой 200 г. Все эти весы снабжены воздушными успокоителями (демпферами), останавливающими стрелку весов после одного-двух колебаний, а также автоматическим устройством для накладывания миллиграммовых разновесок.

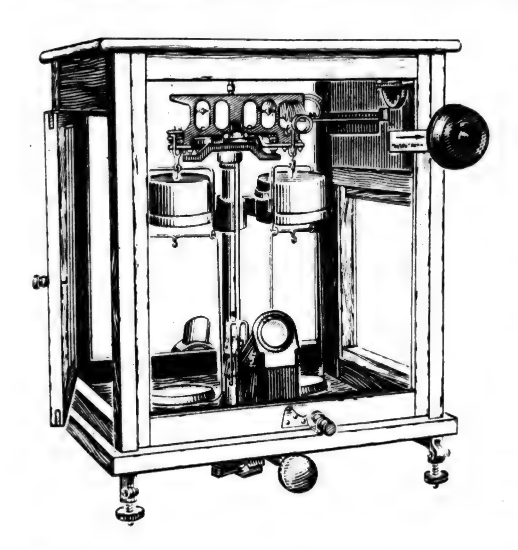


Рис. 3. Внешний вид аналитических весов АДВ-200, ВЛА-200 и ВЛР-200

На правой сережке коромысла этих весов укреплена поперечная планка, на которую посредством системы рычагов навешивают миллиграммовые разновески, выполненные в виде колец. Это устройство позволяет навешивать разновески от 10 до 990 мг. Управляют им при помощи рукоятки, состоящей из двух дисков (с нанесенными на них цифрами) и расположенной снаружи на правой стороне футляра весов. Общую массу разновесок, помещенных на планку весов, можно прочесть по цифрам дисков, расположенным против неподвижного указателя. Например, если против него на внешнем диске стоит цифра 5, а на внутреннем — 80, то на планку навешено 580 мг разновесок.

Миллиграммы и их десятые доли отсчитывают на этих весах по отклонению стрелки от нулевого деления шкалы. Увеличенное изображение ее наблюдают с помощью оптического приспособления на световом экране. Осветитель экрана включается автоматически при повороте арретирного диска.

Техника взвешивания на весах АДВ-200, ВЛА-200 и ВЛР-200 сходна и достаточно проста. На левую чашку весов помещают взвешиваемый предмет, а на правую накладывают разновески, добиваясь смеще-

ния стрелки весов с крайнего правого положения. Закрывают дверцы весов и при помощи диска (лимба) накладывают десятые и сотые доли грамма. При этом сначала поворачивают внешний диск, а затем внутренний, стараясь установить стрелку на нулевом или близком к нему положении. Перед каждым поворотом диска (лимба) с разновесками весы арретируют. Таким образом находят массу взвешиваемого предмета с точностью до 0,01 г. Определяют по шкале тысячные и десятитысячные доли грамма.

Очень важное правило работы на аналитических весах состоит в следующем: *нельзя прикасаться к весам, когда они не арретированы, т.е. находятся в рабочем состоянии.* Прежде чем поместить разновеску на чашку весов (или убрать ее с чашки), необходимо арретировать весы. Кроме того, работа на аналитических весах не допускает резких движений и толчков, приводящих к быстрому их изнашиванию.

Результаты взвешивания будут правильными только тогда, когда взвешиваемый предмет имеет температуру весов. Горячий предмет, поставленный на чашку, несколько удлиняет соответствующее плечо коромысла, что приводит к неправильной работе весов. Кроме того, он вызывает движение воздуха снизу вверх, а это еще более увеличивает погрешность взвешивания. Чтобы взвешиваемый предмет (тигель, сушильный стаканчик, пробирка) принял температуру весов, его помещают в эксикатор и дают постоять 15—20 мин в весовой комнате.

Твердые вещества взвешивают в маленьких пробирках, тиглях, бюксах или на часовых стеклах. Летучие и гигроскопические вещества, а также жидкости можно взвешивать только в герметически закрывающихся стаканчиках — бюксах.

К аналитическим весам предъявляют несколько особых требований: они должны быть чувствительными, устойчивыми и правильными.

Чувствительность весов характеризуют величиной отклонения стрелки по шкале при небольшой перегрузке одной из чашек. Например, весы считают достаточно чувствительными, если при перегрузке в 1 мг стрелка отклоняется на 3—5 делений от середины шкалы.

Весы считают устойчивыми, если коромысло их, выведенное из горизонтального положения, возвращается через некоторое время к состоянию равновесия. Напротив, если коромысло не изменяет положения, в которое его поставили, или "опрокидывается", то весы неустойчивы.

Наконец, весы называют правильными, если при ряде взвешиваний одного и того же предмета они дают одинаковый результат.

§ 2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАЗНОВЕС

Обязательная принадлежность весов — аналитический разновес, который представляет собой комплект гирек, расположенных в футляре в определенной последовательности. Каждая гирька помещается в отдельное гнездо футляра, обклеенного изнутри мягкой тканью.

Разновески с массой в 1 г и более имеют вид гирек. Обычно они покрыты золотом или платиной во избежание окисления и быстрого изменения массы.

Чтобы не загрязнять разновески, берут их только пинцетом, который также находится в футляре.

Закончив взвешивание, записывают его результат (в граммах) по пустым гнездам набора. Правильность записи проверяют, перенося разновески пинцетом с чашки весов в предназначенные для них гнезда футляра (класть разновески на стол, тетрадь, книгу и т.п. совершенно недопустимо).

Аналитические разновесы выпускаются заводами тщательно проверенными. Каждый комплект снабжен особым свидетельством, в котором указаны действительные значения массы всех разновесов. Приведенными в свидетельстве поправками пользуются при взвешивании.

После длительного использования разновески все-таки изменяют свою массу. Поэтому действительное значение их массы периодически проверяют.

Поскольку номинальная (т.е обозначенная на разновесках) масса несколько отличается от истинной, все взвешивания при выполнении каждого анализа производят с помощью одного и того же разновеса и на одних и тех же весах. Таким образом, сводят до минимума ошибки, обусловленные неточностью разновесок.

§ 3. ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С АНАЛИТИЧЕСКИМИ ВЕСАМИ

Работа на аналитических весах требует аккуратности и осторожности, так как весы быстро портятся и не дают достаточно точных результатов.

Работая на аналитических весах, соблюдайте следующие правила.

1. Во время взвешивания стул не передвигайте; на кронштейн не облокачивайтесь; весы с места не смещайте.

2. Приступая к взвешиванию, проверьте равновесие ненагруженных весов, т.е. определите нулевую точку.

3. Не выполняйте на аналитических весах грубые взвешивания.

При необходимости приблизительное количество вещества отвешивайте на технохимических весах. Прибавляйте или убавляйте взвешиваемое вещество только вне шкафа весов.

4. Прежде чем поставить взвешиваемый предмет на левую чашку весов, проверьте, нет ли загрязнений на его внешней поверхности.

5. Нельзя класть взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов, так как это вызывает коррозию. Все вещества взвешивайте в соответствующей таре: бюксах, тиглях и т.п.

6. Не ставьте на чашку весов теплые (или холодные) предметы. Взвешиваемое тело должно предварительно остыть (или нагреться) в эксикаторе до комнатной температуры.

7. Не загружайте весы сверх предусмотренной для них предельной нагрузки.

8. Не забывайте арретировать весы перед тем как поставить на чашку взвешиваемый предмет или разновеску. Прикасаться к весам чем бы то ни было можно только арретировав их.

9. Диск арретира поворачивайте медленно, плавно, осторожно.

10. Избегайте раскачивания чашек весов при взвешивании.

11. Разновески кладите на правую чашку весов и снимайте только пинцетом.

12. Помните, что разновески могут находиться лишь в предназначенных для них гнездах футляра или на правой чашке весов.

13. Футляр разновеса открывайте только на время работы с гирьками.

14. Подсчитывайте массу разновесок по пустым гнездам футляра; проверяйте правильность подсчета, перенося разновески на места.

15. Все взвешивания, относящиеся к данному определению, выполняйте на одних и тех же весах с помощью одного и того же разновеса.

16. Результаты всех взвешиваний своевременно и аккуратно записывайте в лабораторный журнал.

§ 4. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА

Для количественного анализа требуется специальное лабораторное оборудование, а также химическая посуда.

Особенно важное значение имеют нагревательные приборы. При наличии газа в учебных лабораториях применяют *горелки типа Теклю* (рис. 4), которые дают чистое, без копоти пламя с температурой около 1500°С.

Муфельные печи (рис. 5), питаемые от сети переменного тока, служат для прокаливания осадков и сплавления веществ, нагреваются до

800—1000°С. Вместо муфельных нередко применяют *тигельные печи*, температура нагрева которых также достигает 800°С.

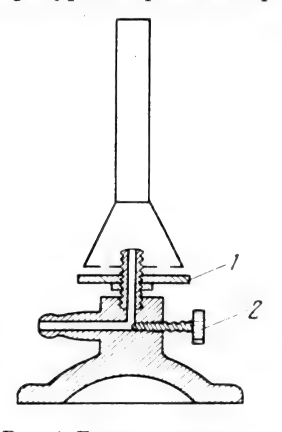


Рис. 4. Газовая горелка:

1 – регулировка притока воздуха; *2* – регулировка поступления газа

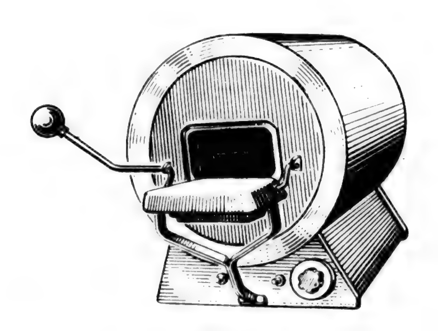


Рис. 5. Электропечь сопротивления муфельная лабораторная типа МП-2УМ



Рис. 6. Баня водяная

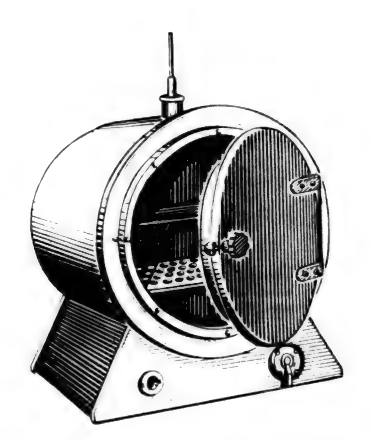


Рис. 7. Шкаф сушильный электрический круглый типа 2В

В качестве электрических нагревательных приборов служат кроме того, различного рода бани. На *песочной бане* разлагают и удаляют аммонийные соли, выпаривают жидкости с высокой температурой кипения. Иногда для нагревания и выпаривания жидкостей используют *воздушные бани*. Однако чаще всего в этих целях применяют *водя-*

ные бани (рис. 6). Наконец, при нагревании жидкостей в колбах вместо электрической плитки пользуются специальным *нагревателем колб.*

Фильтры с осадками, бюксы и различные материалы сушат в лабораторных *сушильных шкафах.* Из них наиболее удобны шкафы с электрическим обогревом (рис. 7), так как они имеют автоматические регуляторы температуры. Но в лабораториях еще используют и сушильные шкафы с обогревом газовыми горелками.

Посуду, применяемую в количественном анализе, изготовляют из специальных сортов стекла. Оно отличается химической устойчивостью, т.е. почти не взаимодействует с кислотами или щелочами. Небольшой коэффициент расширения такого стекла сообщает посуде стойкость к резким колебаниям температуры. Наибольшей химической устойчивостью отличаются стекла: нейтральное, № 23 и пирекс; наиболее тугоплавки кварцевое стекло и пирекс.

Назовем химическую посуду, чаще всего употребляемую в количественном анализе.

Химические стаканы с носиком могут иметь вместимость 1000, 800, 600, 500, 400, 300, 150 и 100 мл. Они служат для выполнения реакций осаждения, приготовления растворов, переливания жидкостей. Не рекомендуется нагревать тонкостенные стаканы на голом огне.

Стеклянные палочки различной длины обычно имеют диаметр 4—6 мм. С их помощью перемешивают растворы при осаждении веществ, переливают жидкости на фильтр. Концы палочек оплавляют и на один из них надевают резиновый наконечник длиной около 10 мм для очистки стенок стакана от следов осадка.

Стеклянные воронки с углом около 60° и верхним диаметром 6—7 см служат для фильтрования.

Часовыми стеклами накрывают стаканы, фарфоровые чашки и другую посуду для защиты от пыли или случайных механических загрязнений, устранения потерь от разбрызгивания при кипячении и выпаривании.

Стеклянные бюксы, т.е. стаканчики с пришлифованной крышкой (рис. 8), служат для хранения и взвешивания веществ, изменяющихся на воздухе (гигроскопичных или летучих). Наиболее удобны бюксы высотой 25 мм и диаметром 46 мм (иногда высотой 50 мм и диаметром 35 мм).

Промывалка необходима для количественного перенесения осадка на фильтр, промывания осадков, смывания их с фильтра. Колба промывалки имеет вместимость 250—500 мл. Промывалку можно нагревать до кипения воды на асбестированной сетке.

Фарфоровые чашки с носиком предназначаются для выпаривания

жидкостей досуха с последующим высушиванием остатка. Чаще всего применяют чашки диаметром 6—9 см.

В фарфоровых тиглях главным образом прокаливают осадки. Тигли нагревают в пламени горелки, в муфельной или тигельной печах. Переносят их из печи в эксикатор (или наоборот) при помощи *тигельных щипцов*.

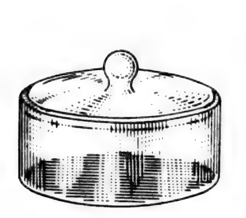




Рис. 8. Бюксы стеклянные



Рис. 9. Эксикатор с фарфоровым вкладышем и тиглями

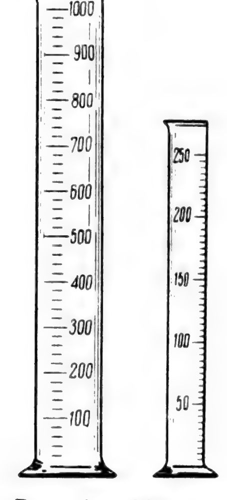


Рис. 10. Мерные цилиндры

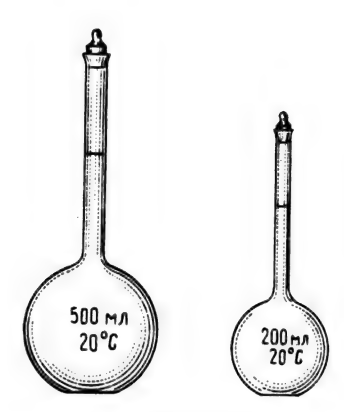


Рис. 11. Мерные колбы

Эксикатор — один из важнейших приборов, применяемых в количественном анализе. Он представляет собой стеклянный сосуд особой формы с пришлифованной крышкой. Притертые части его должны быть хорошо смазаны вазелином. Внутри эксикатора находится фарфоровый вкладыш с отверстиями для тиглей. Нижнюю часть эксикатора заполняют водоотнимающим веществом, обычно свежепрокаленным хлоридом кальция. Эксикатор предназначен для охлаждения

бюксов или тиглей, хранения гигроскопичных веществ, медленного высушивания некоторых материалов. Открывая его, не следует сразу же поднимать крышку. Придерживая эксикатор левой рукой, сначала сдвигают крышку в сторону горизонтальным движением правой руки. После этого она легко снимается. При переноске эксикатора крышку его плотно прижимают большими пальцами (рис. 9).

Мерными цилиндрами (рис. 10) приближенно измеряют объемы жидкостей.

Мерные колбы (рис. 11) используют главным образом в титриметрическом анализе для приготовления растворов с точно известной концентрацией. Наиболее употребительны мерные колбы вместимостью 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл.

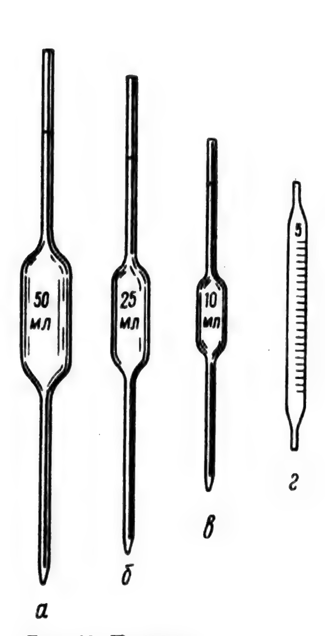


Рис. 12. Пипетки:

а, *б*, *в* – обычные пипетки вместимостью 50, 25 и 10 мл; *г* – измерительная пипетка вместимостью 5 мл

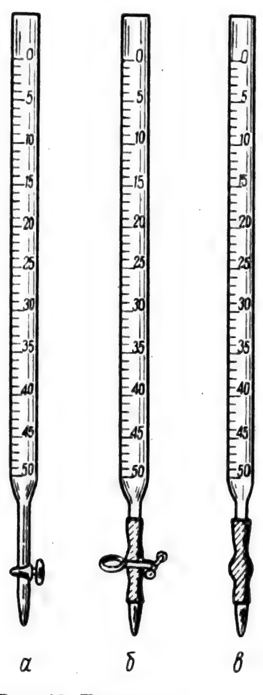


Рис. 13. Бюретки:

а – с краном; *б* – с металлическим зажимом; *в* – со стеклянным шариком внутри резиновой трубки

Пипетками отбирают и переносят точные объемы растворов из одного сосуда в другой. Пипетки бывают цилиндрические и с расширением (рис. 12); последние более точны. Чаще других употребляют пипетки вместимостью 10, 20, 25 и 50 мл. Нижний конец пипетки

погружают в раствор и засасывают раствор резиновой грушей через верхнее отверстие. Когда уровень жидкости поднимается выше черты, быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки и вынимают пипетку из раствора. Затем лишний раствор осторожно выпускают, пока нижний край мениска не совпадет с чертой, нанесенной на пипетку. В тот момент, когда мениск коснется черты, палец плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки и останавливают вытекание жидкости. Выпустив жидкость из пипетки, последнюю каплю удаляют прикосновением кончика пипетки к стенке стакана или колбы.

Бюретки представляют собой цилиндрические градуированные сосуды с краном или резиновым затвором (рис. 13). Крупные деления нанесены через каждый миллилитр, а мелкие — через 0,1 мл. Бюретками измеряют объемы жидкостей при титровании. Обычно используют бюретки вместимостью 25 и 50 мл.

Результаты количественного анализа в большой степени зависят от чистоты используемой посуды. Поэтому перед началом анализа вся посуда должна быть тщательно вымыта. Стеклянную посуду считают чистой, если на стенках ее нельзя обнаружить каких-нибудь загрязнений и вода стекает по ним ровным слоем, не оставляя капель. Появление капель указывает, что поверхность стекла загрязнена жиром.

Моют посуду сначала водопроводной водой, оттирая со стенок механические загрязнения с помощью ершей, затем раствором мыла или карбоната натрия, наконец, промывают водопроводной водой, ополаскивают 1—2 раза небольшими порциями (5—10 мл) дистиллированной воды и при необходимости просушивают. Вытирать посуду можно только снаружи, но не изнутри, так как при этом она снова загрязняется.

Если описанным способом удалить жир не удается, то очищаемый сосуд заполняют так называемой *хромовой смесью*, т.е. раствором дихромата калия в концентрированной серной кислоте, и дают ему немного постоять. После этого хорошо промывают его водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной. Обращение с хромовой смесью требует осторожности: она вызывает ожоги кожи и повреждает одежду.

Иногда посуду очищают от загрязнений пропариванием. При этом в сосуд направляют по трубке струю пара из колбы с кипящей водой. Пропаривание прекращают, когда на стенках очищаемого сосуда не будет заметно капель.

Фарфоровую посуду моют так же, как и стеклянную. Фарфоровые тигли после очистки хромовой смесью или горячей хлороводородной кислотой тщательно прокаливают.

Все растворы в количественном анализе готовят на дистиллированной воде, которая почти не содержит растворенных веществ. Если в работе требуется особенная точность, то берут дважды перегнанную воду (бидистиллят). В последние годы вместо дистиллированной многие лаборатории стали применять воду, деминерализованную (обессоленную) при помощи ионитов. Для этого чаще всего используют синтетические ионообменные смолы, о которых уже говорилось выше. Деминерализация природной воды с помощью ионитов состоит в последовательном пропускании ее через колонку катионита в Н-форме и колонку анионита в ОН-форме. В первой колонке из природной воды поглощаются катионы солей, а во второй — анионы. Обессоленная с помощью ионитов вода не уступает по качеству дистиллированной.

ГЛАВА XVI

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Навеску анализируемого вещества растворяют в воде (или в другом растворителе) и осаждают определяемый элемент реактивом в виде малорастворимого соединения. Полученный осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют содержание определяемого элемента (или вещества) в массовых долях (%) от взятой навески.

Гравиметрический анализ широко используют при количественных определениях. С его помощью определяют, например, содержание фосфора в фосфоритах, апатитах, фосфорных удобрениях, почвах, кормах и т.п. При этом ион PO_4^{3-} осаждают в виде соли NH_4MgPO_4, которая после прокаливания превращается в пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$. Содержание кальция и магния в известняках, доломитах и силикатах также определяют гравиметрически. Обычно Mg^{2+} осаждают в виде фосфата магния-аммония NH_4MgPO_4, а Ca^{2+} — в виде оксалата кальция CaC_2O_4. Последний при прокаливании переходит в оксид кальция CaO.

Определяя алюминий и железо в фосфоритах, силикатах и другом минеральном сырье, сначала получают смесь гидроксидов $Al(OH)_3 + Fe(OH)_3$, а после прокаливания — смесь оксидов $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Определение кремния в силикатах, рудах и сплавах основано на осаждении из растворов кремниевой кислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$, которая при нагревании теряет воду.

Перечисленные операции относятся к так называемым *методам осаждения*, широко используемым в гравиметрии и подробно рассматриваемым в учебнике.

Но в гравиметрии используют и другие методы.

Метод выделения основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном взвешивании его (например, золы из твердого топлива).

В *методе отгонки* определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения действием кислоты или высокой температуры на анализируемое вещество. Так, определяя содержание оксида углерода (IV) в карбонатной породе, обрабатывают ее образец хлороводородной кислотой, выделившийся газ пропускают через поглотительные трубки со специальными реактивами и по увеличению их массы делают вычисление.

Гравиметрическим методом определяют, кроме того, кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, удобрениях, растительном материале. Гравиметрически определяют содержание сухого вещества в плодах и овощах, клетчатки, а также "сырой" золы в растительном материале.

В ходе гравиметрического определения различают следующие операции: 1) отбор средней пробы вещества и подготовку ее к анализу; 2) взятие навески; 3) растворение; 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения); 5) фильтрование; 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания); 7) высушивание и прокаливание осадка; 8) взвешивание; 9) вычисление результатов анализа.

Успешное выполнение определения требует помимо теоретических знаний хорошего владения техникой отдельных операций.

§ 2. ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

Отбор средней пробы. Способы отбора средних проб зависят от особенностей анализируемого материала и от цели определения.

В производстве бывает необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала (удобрения, ядохимиката, почвы, руды и т.п.). При этом подготовка вещества к анализу сводится к правильному отбору так называемой *средней пробы*. Наиболее сложен отбор средних проб твердого природного сырья, неоднородность которого сильно выражена. Правила отбора средних проб различных материалов предусмотрены государственными стандартами или техническими условиями. Выполнение этой операции всегда под-

чинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большого числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого материала. Благодаря этому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала. Самый тщательный анализ неправильно отобранных проб дает ошибочные результаты.

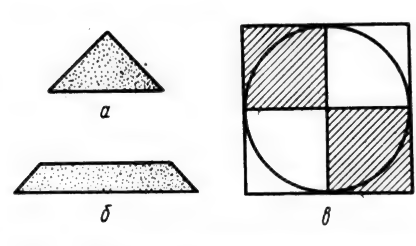


Рис. 14. Схема подготовки первичной пробы:

а – измельченный и перемешанный материал; *б* – материал, рассыпанный тонким слоем в виде квадрата или круга; *в* – материал, разделенный на четыре сектора (квартование)

Первичная средняя проба, отобранная тем или иным способом, еще непригодна для анализа. Обычно она слишком велика (от одного до нескольких килограммов) и неоднородна. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы (около 300 г). Для сокращения пробы пользуются так называемым *квартованием* (рис. 14). Измельченный материал перемешивают в куче, рассыпают ровным слоем в виде квадрата (или круга), делят на четыре сектора, содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а двух остальных — соединяют вместе. Операцию квартования повторяют многократно. Из полученного таким образом однородного материала берут навески для анализа.

Перекристаллизация. В условиях исследовательской лаборатории часто требуется найти содержание какого-нибудь элемента в соединении (например, содержание бария в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$). Здесь подготовка вещества к анализу состоит в очистке его от примесей и обычно осуществляется *перекристаллизацией*.

Перекристаллизация служит для удаления примесей только из кристаллических веществ, например из солей. Подготавливаемое к анализу вещество растворяют в минимальном количестве воды, нагретой до 90–95°С. Горячий насыщенный раствор фильтруют для отделения нерастворимых частиц. Фильтрат собирают в сосуд, охлаждаемый снегом или ледяной водой. При этом очищаемая соль выкристаллизовывается, а примеси остаются в растворе, так как по отношению к ним он ненасыщен. Кристаллы соли отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат между листами фильтровальной бумаги. Из перекристаллизованного вещества берут навески для анализа. При необходимости перекристаллизацию повторяют.

§ 3. ВЫБОР ВЕЛИЧИНЫ НАВЕСКИ

Навеской называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа. Как правило, чем больше навеска, тем выше и относительная точность определения. Однако работа с большой навеской имеет свои отрицательные стороны: получающийся при этом большой осадок трудно отфильтровать, промыть или прокалить, анализ занимает много времени. Наоборот, при слишком малой навеске ошибки взвешиваний и других операций, неизбежные при анализе, значительно снижают точность определения. Таким образом, выбор величины навески анализируемого вещества определяется массой осадка, наиболее удобной в работе. Например, на бумажном фильтре диаметром 7 см можно легко отфильтровать 0,5 г кристаллического сульфата бария $BaSO_4$. Но с такой же массой аморфных, студенистых осадков гидроксидов $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ или $H_2SiO_3 \cdot nH_2O$ работать чрезвычайно трудно.

Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1—0,3 г. Учитывая эти нормы осадков и зная приблизительное содержание определяемого элемента в веществе, вычисляют необходимую величину навески.

Пример. Какую навеску хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ нужно взять для определения содержания в нем бария?

Исходные данные: формула осадка $BaSO_4$; норма кристаллического осадка 0,5 г.

Решение. Используем понятие "количество вещества (n)":

$$n\,(BaSO_4) = \frac{m\,(BaSO_4)}{M\,(BaSO_4)}; \quad n\,(BaSO_4) = \frac{0{,}5\ г}{233{,}43\ г/моль} = 0{,}00214\ моль.$$

Но 1 моль $BaSO_4$ получается из 1 моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, поэтому

$$m\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = n\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O)\ M\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O),$$
$$m\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 0{,}00214\ моль \cdot 244{,}31\ г/моль = 0{,}52\ г.$$

Для анализа следует взять 0,5—0,6 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Иногда, выбирая навеску, учитывают необходимую точность определения и возможные потери из-за растворимости осадка. Выбор навески зависит еще от метода, с помощью которого будет выполняться определение (макро-, полумикро- или микроанализ). Мы рассмотрели случай выбора навески при макроанализе.

При определениях, не связанных с получением осадка, например при изучении влажности или зольности различных материалов, допустимы навески в 1,0—2,0 г, а иногда и больше.

Поскольку взвешивание на аналитических весах довольно длительно, приблизительную навеску исследуемого вещества берут сначала на технохимических весах, а затем точно взвешивают на аналитических. Навески порошкообразных веществ удобно брать в маленькой пробирке с пробкой. На часовом стекле взвешивают только те вещества, которые не выделяют паров и не поглощают составных частей воздуха. В противном случае вещество взвешивают в специальном стаканчике — бюксе.

Техника взятия навески различна. В одних случаях точно взвешивают часовое стекло, помещают на него приблизительно необходимое количество вещества и снова взвешивают. По разности двух взвешиваний находят величину навески.

В других случаях помещают на часовое стекло (в пробирку или в бюкс) количество вещества, достаточное для взятия нескольких навесок, и взвешивают. Затем отсыпают порцию вещества в стакан и снова взвешивают стекло с остатком вещества. Разность между первым и вторым взвешиванием дает величину навески. Последний способ удобен, когда требуется взять несколько навесок анализируемого вещества подряд.

§ 4. РАСТВОРЕНИЕ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

Теоретические основы растворения веществ уже рассматривались в курсе неорганической химии и при изучении качественного анализа. Поэтому коснемся здесь только вопросов, относящихся непосредственно к гравиметрическому анализу.

Для растворения навеску анализируемого вещества переносят (т.е. осторожно пересыпают) в чистый химический стакан нужного объема. Подходящий растворитель подбирают заранее, делая пробы с отдельными порциями вещества. Если предварительной пробой было установлено, что анализируемое вещество растворимо в воде, то навеску растворяют в 100—150 мл дистиллированной воды. При необходимости содержимое стакана нагревают на асбестированной сетке или на водяной бане, накрыв стакан часовым стеклом и не допуская кипения раствора.

Если исследуемое вещество не растворимо в воде, то навеску переводят в раствор действием кислоты (уксусной, хлороводородной, серной, азотной) или царской водки. Объем кислоты, необходимый для

растворения, вычисляют (с учетом ее концентрации) по уравнению реакции.

Выбор кислоты для растворения навески определяется, кроме того, характером происходящей при этом реакции. Например, $CaCO_3$ следует растворять в хлороводородной кислоте, а не в серной, так как при действии последней образуется малорастворимый сульфат кальция.

Навеску растворяют в кислоте осторожно, накрыв стакан часовым стеклом, чтобы избежать потери анализируемого вещества. Потеря возможна потому, что выделяющиеся газы (CO_2, H_2, H_2S) увлекают с собой капельки раствора.

Приготовленный тем или иным способом раствор нередко приходится еще дополнительно готовить к анализу: упарить, нейтрализовать избыток кислоты, связать или удалить ионы, мешающие определению.

Пробы труднорастворимых неорганических веществ разлагают "мокрым" (действием кислот) или "сухим" (сплавлением с карбонатом натрия, щелочами и другими плавнями) способами. Обычно пробы кремнекислоты, горных пород и силикатов разлагают плавиковой кислотой. Обработка труднорастворимых веществ кислотами связана с окислительно-восстановительными процессами.

В агрохимических и почвенных лабораториях чаще разрушают пробы органических веществ. Для такой "минерализации" также используют "мокрые" и "сухие" способы. К "мокрым" способам относятся: обработка пробы концентрированной серной кислотой в присутствии катализаторов (или без них) и при кипячении — *метод Кьельдаля*; смесью серной и азотной кислот — *метод Дениже*; дымящей азотной кислотой при нагревании в запаянной трубке — *метод Кариуса*; пероксидом водорода, перманганатом калия и другими окислителями.

Из "сухих" способов распространены: прокаливание в муфельной печи при 500—550°С (с последующим анализом золы); сжигание в токе кислорода; окисление в закрытом сосуде пероксидом натрия; сплавление с окисляющими щелочными плавнями (смесью гидроксида натрия и нитрата калия).

§ 5. ОСАЖДЕНИЕ. УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ОСАДКОВ

Осаждение считают важнейшей операцией гравиметрического анализа. При выполнении ее необходимо правильно выбрать осадитель, рассчитать его объем, соблюсти определенные условия осаждения, убедиться в полноте осаждения иона из раствора.

Выбор осадителя. Осадитель выбирают, исходя из требований,

предъявляемых к осадку. Получающийся осадок (так называемая *осаждаемая форма*) должен прежде всего обладать как можно меньшей растворимостью в воде. Например, ион Ba^{2+} образует несколько малорастворимых солей: карбонат, оксалат, хромат и сульфат. Произведения растворимости их таковы: BaC_2O_4 — $1{,}6 \cdot 10^{-7}$; $BaCrO_4$ — $2{,}4 \cdot 10^{-10}$; $BaCO_3$ — $8{,}0 \cdot 10^{-9}$; $BaSO_4$ — $1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы Ba^{2+} следует осаждать в виде сульфата $BaSO_4$, имеющего наименьшую величину произведения растворимости.

Кроме того, получаемый осадок должен легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей. Эти свойства наиболее характерны для крупнокристаллических осадков.

Наконец, осаждаемая форма должна при прокаливании нацело превращаться в *гравиметрическую форму*. Состав ее должен точно соответствовать определенной химической формуле; иначе невозможно провести вычисление результатов анализа. Например, осадок гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$ в результате прокаливания полностью переходит в оксид железа (III) Fe_2O_3. Последний и называют гравиметрической формой, и именно его взвешивают в конце анализа. Подобно этому при определении алюминия осаждаемая форма — гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — превращается после прокаливания в гравиметрическую — оксид алюминия Al_2O_3.

Гравиметрическая форма не должна изменять свою массу на воздухе из-за поглощения паров воды и оксида углерода (IV) или вследствие частичного разложения. Для точности определения желательно также, чтобы гравиметрическая форма имела возможно большую молярную массу и содержала как можно меньше атомов определяемого элемента в молекуле. При этом погрешности определения (ошибки взвешивания, потери при перенесении осадка на фильтр и т.п.) меньше сказываются на результате анализа.

Например, хром определяют гравиметрически в виде оксида Cr_2O_3 (молярная масса 152) и в виде хромата $BaCrO_4$ (молярная масса 253,3 г/моль). Потеря 1 мг осадка Cr_2O_3 дает при пересчете на хром ошибку в 0,7 мг, а потеря 1 мг осадка $BaCrO_4$ вызывает при вычислении количества хрома ошибку только в 0,2 мг. Следовательно, одинаковая по абсолютной величине погрешность определения дает меньшую ошибку в случае гравиметрической формы с большей молярной массой.

Кроме всех этих требований, предъявляемых к осадку при выборе осадителя, учитывают летучесть последнего. В качестве осадителя всегда предпочитают более летучее вещество; если примеси его не будут полностью удалены из осадка промыванием, то они улетучатся при последующем прокаливании. Например, для осаждения Ba^{2+} в виде сульфата бария пользуются серной кислотой, а не ее растворимы-

ми солями (Na_2SO_4, K_2SO_4), так как кислота более летуча. По тем же соображениям ион Fe^{3+} осаждают из раствора действием летучего аммиака, а не NaOH или KOH.

Выбираемый осадитель должен обладать селективностью по отношению к осаждаемому иону. В противном случае приходится предварительно удалять ионы, мешающие определению. Такая селективность особенно характерна для органических реагентов, находящих применение не только в качественном, но и в количественном анализе.

Расчет объема осадителя. Необходимый объем осадителя вычисляют, исходят из содержания осаждаемого иона в растворе, а следовательно, и из величины навески анализируемого вещества.

Пример. Для количественного определения Ba^{2+} растворили навеску $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,4526 г. Какой объем 2 н. раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения ионов Ba^{2+}?

Решение. Используя понятие о количестве вещества (n)

$$n\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \frac{m\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O)}{M\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O)},$$

имеем

$$n\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \frac{0{,}4526 \text{ г}}{244{,}31 \text{ г/моль}} = 0{,}0018 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции видно, что 1 моль хлорида бария взаимодействует с 1 моль серной кислоты:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl + 2H_2O$$

Следовательно, на взаимодействие с 0,0018 моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ расходуется 0,0018 моль H_2SO_4, которые содержатся в определенном объеме 1 М раствора серной кислоты. 1 моль H_2SO_4 содержится в 1000 мл раствора, а 0,0018 моль — соответственно в 1,8 мл (~ 2 мл).

Казалось бы, что для полного осаждения ионов Ba^{2+} достаточно взять ~ 2 мл 1 М или 2 н. раствора H_2SO_4. Однако это не так.

Абсолютно нерастворимых веществ не существует, и над осадком сульфата бария в растворе еще будут находиться неосажденные ионы Ba^{2+}. Поэтому необходимо принять меры, чтобы понизить концентрацию их в растворе, т.е. добиться практически полного осаждения ионов Ba^{2+}. Такие способы уже рассматривались (гл. IV, § 3).

Жидкость над осадком представляет собой насыщенный раствор электролита. Произведение концентраций его ионов при неизменной температуре сохраняет постоянное значение, равное произведению растворимости. В рассматриваемом примере

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, чтобы понизить концентрацию ионов Ba^{2+}, еще остающихся в растворе после осаждения, нужно повысить концентрацию других ионов (SO_4^{2-}), т.е. действовать избытком осадителя (серной кислоты).

Опытным путем установлено, что для практически полного осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя. Добавление большего избытка осадителя может повысить растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т. д. (гл. IV, § 5). В рассматриваемом случае для полного осаждения ионов нужно взять 3 мл 2 н. H_2SO_4. Наиболее благоприятные условия получения кристаллических и аморфных осадков неодинаковы.

Условия осаждения кристаллических веществ. Если осадок получится слишком мелкозернистым, он будет частично проходить через поры фильтра, а это вызовет потери определяемого элемента. Кроме того, мелкозернистые осадки забивают поры фильтров и замедляют процесс фильтрования. Поэтому, осаждая кристаллические вещества, заботятся о том, чтобы получить достаточно крупные кристаллы.

При осаждении в растворе протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых кристаллов и их дальнейший рост. Следовательно, надо по возможности уменьшить число центров кристаллизации и усилить рост уже образовавшихся кристаллов. Для достижения этих целей необходимо, чтобы раствор был возможно менее пересыщенным по отношению к осаждаемому соединению. Действительно, из сильно пересыщенного раствора осаждается множество мельчайших зародышевых кристаллов, которые почти не укрупняются. И наоборот, в мало пересыщенном растворе создаются условия для дальнейшего роста небольшого количества образовавшихся кристаллов.

Даже при соблюдении этих условий помимо крупных кристаллов получаются и мелкие. Чтобы их стало меньше, осадок оставляют стоять на несколько часов (или до следующего занятия) для *созревания* (старения). Известно, что мелкие кристаллы любого вещества растворяются несколько быстрее, чем крупные, так как имеют бо́льшую

поверхность соприкосновения с растворителем. Поэтому при созревании мелкие кристаллы растворяются, и за их счет растут крупные (рис. 15). Поскольку крупные кристаллы имеют меньшую поверхность, соосаждение примесей понижается. Более быстрому созреванию осадка содействует повышение температуры, ускоряющее движение ионов в растворе. Поэтому стакан с осадком обычно оставляют в теплом месте, например на горячей водяной бане.

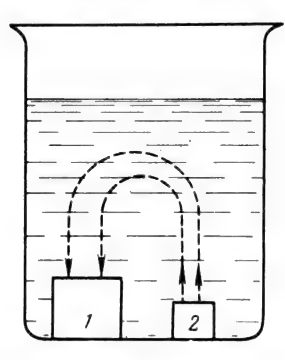


Рис. 15. Схема процессов при созревании осадка:

1 – крупные кристаллы; *2* – мелкие кристаллы

Условия осаждения аморфных веществ. Аморфные осадки многих веществ обладают свойством переходить в коллоидное состояние — *пептизация*. В таком состоянии вещества легко проходят через фильтр, что приводит к потере значительной части определяемого элемента. Поэтому при осаждении аморфных веществ главная задача состоит в том, чтобы предотвратить образование коллоидных растворов. Условия осаждения аморфных веществ, например гидроксидов железа $Fe(OH)_3$, алюминия $Al(OH)_3$ и др., приведены в табл. 13.

Таблица 13. **Условия осаждения кристаллических и аморфных веществ**

Условия осаждения	Достигаемый эффект
Кристаллические осадки	
Осаждение ведут из достаточно разбавленного исследуемого раствора разбавленным раствором осадителя	Выпадение осадка замедляется, что способствует образованию крупных кристаллов; уменьшается соосаждение примесей
Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой	Капли раствора осадителя разбавляют большим объемом анализируемого раствора, вследствие чего предотвращаются местные пересыщения; осадок увлекает меньше примесей осадителя
Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя	При повышении температуры выпадение осадка замедляется, что также способствует образованию крупных кристаллов

Условия осаждения	Достигаемый эффект
Аморфные осадки	
Осаждение ведут в присутствии электролита-коагулятора	Предотвращается пептизация
Осаждение ведут из нагретого анализируемого раствора нагретым раствором осадителя	» . »
Осаждение ведут из достаточно концентрированного исследуемого раствора концентрированным раствором осадителя	Из-за небольшого объема раствора получается не слишком объемистый осадок; уменьшается адсорбция осадком примесей из раствора

Аморфные осадки нельзя оставлять стоять более чем несколько минут, так как сильное уплотнение их затрудняет последующее отмывание примесей. Кроме того, при стоянии увеличивается количество примесей, адсорбированных большой поверхностью аморфного осадка. Поэтому аморфные осадки отфильтровывают сейчас же после осаждения и кратковременного отстаивания.

Возможно малое пересыщение раствора и получение крупнокристаллического осадка достигается при соблюдении условий, перечисленных в табл. 13.

Проба на полноту осаждения. Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения иона. Для этого по стенке стакана прибавляют еще 2—3 капли раствора осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появится легкая муть, то полнота осаждения не достигнута. В таком случае добавляют к жидкости еще несколько миллилитров осадителя, перемешивают стеклянной палочкой, снова нагревают и оставляют стоять для созревания осадка. Иногда пробу на полноту осаждения приходится повторить несколько раз.

Ее рекомендуется сделать и перед самым фильтрованием.

§ 6. ФИЛЬТРОВАНИЕ

Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Тщательность выполнения этой операции сказывается на точности определений.

В гравиметрическом анализе применяют не обычную фильтровальную бумагу, а так называемые *беззольные фильтры*. В процессе изго-

товления их промывают кислотами (HCl, HF) и таким образом удаляют большую часть минеральных веществ. Масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра, бывает настолько мала, что ею пренебрегают. Обычно массу золы от фильтра того или иного размера указывают на обложке пачки. Если она превышает 0,0002 г, т.е. находится в пределах чувствительности аналитических весов, то ее вычитают из массы прокаленного осадка.

Промышленность выпускает беззольные фильтры нескольких сортов, различающиеся по диаметру (6, 7, 9 и 11 см). В зависимости от плотности бумаги пачка каждого сорта снабжена лентой определенного цвета.

Черная (или красная) лента — наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие и крупнопористые фильтры; их используют для отделения аморфных осадков гидроксидов $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и др.

Белая лента — фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства кристаллических осадков.

Синяя лента — фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие; применяют их для отделения мелкокристаллических осадков сульфата бария и оксалата кальция.

Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности и наиболее подходящего размера. При этом руководствуются не объемом фильтруемой жидкости, а массой отделяемого осадка. Осадок должен заполнить не более половины объема фильтра, иначе возникнут затруднения с его промыванием.

Для фильтрования подбирают стеклянную воронку с углом 60° и такого размера, чтобы фильтр не доходил до верхнего края ее на 5—10 мм. Круглый фильтр сначала перегибают по диаметру пополам, затем еще раз складывают вдвое (рис. 16). Затем фильтр раскрывают, вкладывают в воронку, расправляют и смачивают дистиллированной водой. Между стеклом и бумагой не должно оставаться пузырьков воздуха. Неправильно вложенный в воронку фильтр сильно замедляет фильтрование.

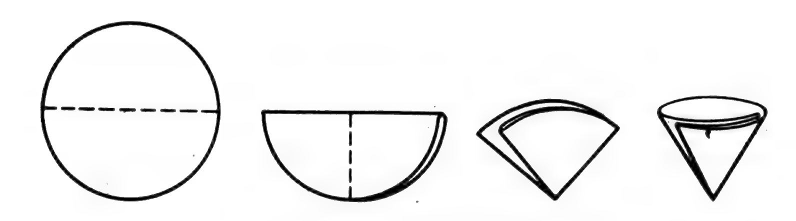


Рис. 16. Складывание бензольного фильтра

Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива и подставляют под нее стакан для собирания фильтрата. Во избежание разбрызгивания жидкости скошенный конец воронки должен касаться внутренней стенки стакана. Далее приступают к так называемой *декантации*, т.е. осторожно сливают отстоявшуюся жидкость с осадка, стараясь не взмутить осадок, чтобы поры фильтра возможно дольше не забились твердыми частицами и фильтрование происходило быстрее. Жидкость сливают на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат отвесно (рис. 17); нижний конец ее должен находиться примерно на середине боковой поверхности фильтра, но не касаться его. По мере наполнения фильтра палочку вместе со стаканом поднимают. Нельзя наполнять фильтр жидкостью до самых краев; уровень ее должен быть ниже края бумаги на 3—5 мм. Убирая стакан, ведут носиком его вверх по палочке так, чтобы последняя капля не стекала на наружную поверхность. Наполнив фильтр, палочку возвращают в стакан, стараясь не взмутить осадка. Чтобы исключить потерю частиц осадка, находящихся на самой палочке, следует держать ее только в стакане или над фильтром (при декантации); на стол класть палочку нельзя.

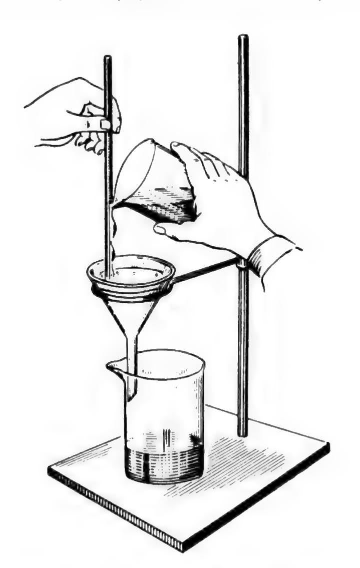


Рис. 17. Фильтрование через бумажный фильтр

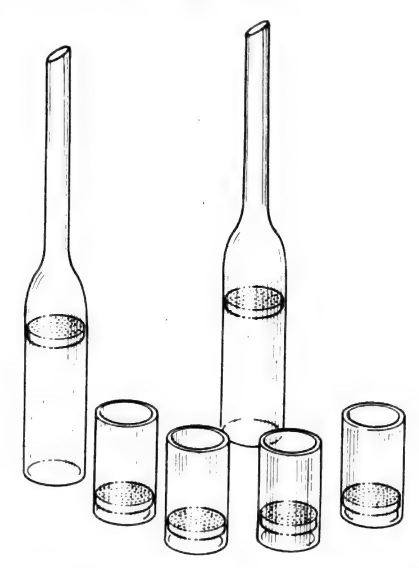


Рис. 18. Стеклянные фильтрующие тигли и воронки

Фильтрование декантацией продолжают до тех пор, пока еще удается сливать жидкость с осадка. Когда же вся она декантирована, приступают к промыванию осадка, оставшегося в стакане.

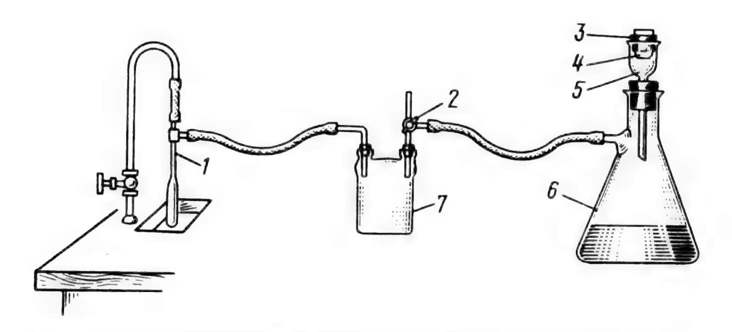


Рис. 19. Фильтрование через стеклянный фильтрующий тигель:

1 – вакуум-насос; *2* – кран; *3* – резиновая прокладка; *4* – фильтрующий тигель; *5* – специальная воронка; *6* – колба для отсасывания; *7* – предохранительная склянка

Кроме бумажных фильтров, в гравиметрии применяют также стеклянные фильтрующие тигли и воронки (рис. 18). Они снабжены впаянной внутрь стеклянной пористой пластинкой, которая служит фильтрующим слоем. Существует несколько сортов фильтрующих тиглей (от № 1 до 4) с различными размерами пор. Фильтруют через них при пониженном давлении (разрежении) с помощью вакуум-насоса (рис. 19). Фильтрующие тигли очень удобны для отделения кристаллических осадков. Студенистые же осадки типа гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ закупоривают их поры, и фильтрование прекращается.

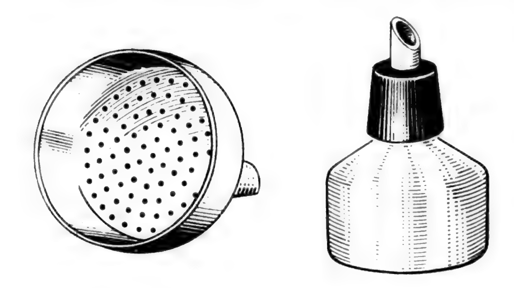


Рис. 20. Фарфоровые воронки

Иногда для фильтрования используют фарфоровую воронку Бюхнера (рис. 20), на дно которой помещают бумажный фильтр. Через нее фильтруют также при помощи вакуум-насоса.

§ 7. СООСАЖДЕНИЕ. ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА

Осадок увлекает с собой посторонние вещества из раствора (гл. IV, § 4). Это явление, называемое соосаждением, — одна из серьезных

помех при выполнении гравиметрического определения. Можно выделить четыре основных вида соосаждений.

Окклюзия — процесс захвата примесей микрокомпонента внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента. Удаление окклюдированных примесей из осадка представляет трудную задачу.

Изоморфное соосаждение — процесс образования "смешанных кристаллов" ионами основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы. Например, осадок сульфата бария может увлекать с собой из раствора примеси перманганата калия, так как эти вещества изоморфны, т.е. образуют совместную пространственную кристаллическую решетку.

Соосаждение с образованием химических соединений между осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями также довольно распространено. Если осаждать из раствора ионы Ba^{2+} действием серной кислоты, то вместе с ними соосаждаются в примеси Fe^{3+} в виде комплексного сульфата $Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2$. В таких случаях необходимо предварительное удаление примесей из раствора. Так, перед осаждением ионов Ba^{2+} примеси Fe^{3+} приходится осадить гидроксидом аммония и отфильтровать гидроксид железа.

Иногда для удаления примесей используют так называемое *переосаждение*. Например, осадок оксалата кальция CaC_2O_4, содержащий примеси оксалата магния MgC_2O_4, растворяют в хлороводородной кислоте, нейтрализуют раствор и переосаждают ион Ca^{2+}, т.е. повторяют осаждение его оксалатом аммония. Поскольку переосаждение происходит при значительно меньшей концентрации ионов Mg^{2+}, чем в первый раз, осадок CaC_2O_4 оказывается практически свободным от примесей MgC_2O_4.

Соосаждение в результате поверхностной адсорбции примесей осадком особенно часто встречается при осаждении аморфных веществ, имеющих разветвленную поверхность (гидроксиды железа и алюминия, кремниевая кислота и т.п.).

Но адсорбция — это обратимый процесс. При длительном промывании осадка жидкостью поглощенные им примеси могут быть десорбированы, вымыты и удалены. Десорбции содействует также применение горячей промывной жидкости. Задача промывания и состоит в удалении посторонних примесей, адсорбированных осадком из раствора.

Иногда осаждаемое вещество увлекает примеси из раствора в результате сочетания нескольких видов соосаждения (адсорбционная окклюзия, химическая окклюзия и т.п.).

При промывании необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами промываемого осадка.

Промывание разбавленным раствором осадителя. При промывании большинства осадков дистиллированной водой возможно частичное их растворение, приводящее к потере осажденного вещества. Во избежание потерь такие осадки промывают разбавленным раствором осадителя, т.е. в промывную жидкость вводят осаждающий ион. Например, осадок оксалата кальция, заметно растворимый в воде, промывают разбавленным раствором осадителя, т.е. оксалата аммония.

Промывание раствором электролита-коагулятора. Если осажденное вещество склонно к пептизации, то возможна потеря его в результате прохождения коллоида через фильтр. Чтобы этого избежать, такой осадок промывают разбавленным раствором электролита-коагулятора, препятствующего пептизации. Электролитами-коагуляторами обычно служат летучие вещества, легко удаляющиеся при последующем прокаливании осадка. Так, аморфные осадки гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ промывают разбавленным раствором нитрата аммония.

Промывание дистиллированной водой. Промывание водой возможно только в тех немногих случаях, когда промываемый осадок практически не растворяется в воде, не пептизируется и не гидролизуется. Так, например, осадок сульфата бария промывают на фильтре дистиллированной водой.

Когда повышение температуры не увеличивает потери осажденного вещества, используют не холодную, а горячую промывную жидкость, так как нагревание ускоряет десорбцию примесей.

Промывание производят сначала декантацией, т.е. приливают в стакан с осадком 15—20 мл промывной жидкости, тщательно перемешивают, дают осадку осесть и возможно полнее сливают жидкость по палочке на фильтр. При таком способе отмывание примесей значительно ускоряется.

Допустим, что в стакане над осадком находится 20 мл жидкости, содержащей 0,1 г растворенных примесей. При декантации 18 мл жидкости сливают на фильтр и только 2 мл, т.е. $^1/_{10}$ первоначального объема, остается в стакане. При этом уже после первой декантации в растворе над осадком останется не 0,1 г примесей, а 0,1:10 = 0,01 г. Это количество распределится в 20 мл прибавляемой новой порции промывной жидкости, а при повторной декантации содержание примесей уменьшится еще в 10 раз и составит 0,01:10 = 0,001 г. При третьей декантации удаляемых примесей останется только 0,001:10 = 0,0001 г.

Казалось бы, трехкратная декантация обеспечивает достаточно полное удаление растворенных примесей. В действительности промывать приходится больше, так как примеси могут удерживаться в осадке за счет адсорбции. При промывании декантацией, которое выполняют 3—4 раза, поры фильтра не забиваются частицами осадка.

Затем осадок количественно, без потерь, переносят на фильтр. Для этого наливают в стакан небольшую порцию промывной жидкости, взмучивают осадок и полученную суспензию осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке. Выполняя эту операцию, нельзя терять ни одной капли жидкости. Пользуясь промывалкой, многократно обмывают стенки стакана небольшими порциями промывной жидкости и каждый раз сливают ее на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, сначала тщательно оттирают резиновым наконечником палочки, смывают на фильтр, а затем следы осадка снимают кусочком беззольного фильтр, который помещают в ту же воронку. Стеклянную палочку также обтирают кусочком фильтра и помещают его в воронку с осадком.

Когда ни в стакане, ни на палочке не остается частиц осажденного вещества, приступают к промыванию осадка на фильтре. Промывают его большим числом маленьких порций жидкости, которой всякий раз дают полностью стекать. Это обеспечивает более быстрое удаление примесей, чем в случае больших порций жидкости. Попутно осадок смывают в нижнюю часть фильтра.

Повторив промывание 4—5 раз, делают *пробу на полноту удаления примесей*. Для этого собирают из воронки в пробирку небольшую порцию фильтрата и прибавляют к нему реактив, дающий характерную реакцию с удаляемым из осадка ионом. Например, выполняя пробу на полноту удаления Cl^- из осадка $BaSO_4$, берут 1—2 мл фильтрата, подкисляют его азотной кислотой и действуют нитратом серебра. Если муть хлорида серебра при этом не появляется, то промывание прекращают. Фильтрат при гравиметрических определениях обычно не анализируют и обрасывают, если он совершенно прозрачен, т.е. не содержит частиц осадка.

Фильтрование и промывание осадка следует выполнять на одном и том же занятии; отфильтрованный осадок сильно высыхает при хранении и не поддается промыванию.

§ 8. ВЫСУШИВАНИЕ И ПРОКАЛИВАНИЕ ОСАДКА

Отфильтрованный и промытый осадок еще содержит влагу; обычно его высушивают и прокаливают. Эти операции позволяют получить вещество со строго определенным химическим составом.

Высушивание осадка. Осадок высушивают вместе с фильтром. Воронку с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги. Ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки,

лишнюю бумагу удаляют. Получается бумажная крышечка, плотно сидящая на воронке и защищающая осадок от пыли. После этого воронку с осадком следует поместить на 20—30 мин в сушильный шкаф, имеющий полки с круглыми отверстиями (см. рис. 7). В одно из них и вставляют воронку. Температуру в шкафу поддерживают не выше 90—105°С — при более сильном нагреве фильтр обугливается и распадается.

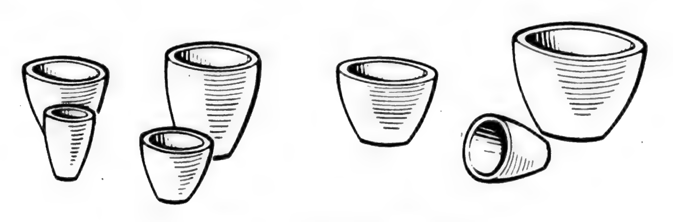


Рис. 21. Тигли фарфоровые

Прокаливают осадки в фарфоровых тиглях различных размеров (рис. 21). Только в некоторых случаях (например, при сплавлении вещества с Na_2CO_3 или щелочами) их заменяют платиновыми. Прежде чем приступить к прокаливанию, необходимо узнать массу пустого тигля. Для этого тигель предварительно прокаливают до п о с т о я н н о й м а с с ы, т.е. до тех пор, пока масса его перестанет изменяться. Прокаливают тигли в электрической муфельной печи, в тигельной печи или на газовой горелке, но обязательно при тех же температурных условиях, при которых предполагается прокаливать осадок. О температуре прокаливания (°С) ориентировочно судят по цвету каления муфельной (тигельной) печи:

Начало темно-красного каления	525
Темно-красное каление	700
Светло-красное каление	900-1000
Светло-оранжевое каление	1200
Белое каление	1300
Ослепительно-белое каление	1400-1500

Предназначенный для прокаливания тигель берут тигельными щипцами за край и помещают в муфельную печь. После 25—30 мин прокаливания его вынимают из печи, дают остыть на листе асбеста (или на гранитной плитке) и переносят в эксикатор. Последний закрывают крышкой спустя 1—2 мин; иначе при охлаждении в эксикаторе создается разрежение и крышку будет трудно открыть. Затем эксика-

тор относят в весовую комнату и оставляют на 15—20 мин, чтобы тигель принял температуру весов и взвешивание было правильным.

Взвесив тигель на аналитических весах, его снова прокаливают 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание. Если результат последнего взвешивания будет отличаться от предыдущего не более чем на ±0,0002 г, считают, что тигель доведен до постоянной массы, т.е. подготовлен для прокаливания осадка. В противном случае тигель прокаливают, охлаждают и взвешивают еще раз. Результаты взвешиваний записывают в лабораторный журнал.

Прокаливание осадка. Кристаллизационная, или конституционная, вода, которую может содержать даже высушенный осадок, должна быть полностью удалена прокаливанием. Кроме того, при прокаливании нередко происходит химическое разложение вещества. Например, оксалат кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, получаемый при осаждении ионов Ca^{2+} оксалатом аммония, уже при высушивании теряет кристаллизационную воду:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CaC_2O_4 + H_2O$$

При слабом прокаливании он выделяет оксид углерода(II) и превращается в карбонат кальция:

$$CaC_2O_4 \longrightarrow CO\uparrow + CaCO_3$$

Наконец, при сильном прокаливании карбонат кальция разлагается с образованием оксида углерода (IV) и оксида кальция:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

По массе оксида кальция и вычисляют результат определения. Температура и продолжительность прокаливания осадков могут быть различными.

В самой технике прокаливания различают два случая.

1. *Прокаливание осадка без отделения фильтра.* Этот способ используют, когда прокаливаемый осадок не взаимодействует с углеродом обуглившегося фильтра. Так, без удаления фильтра прокаливают осадки оксидов Al_2O_3, CaO и некоторые другие.

Фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы, ставят на глянцевую (лучше черную) бумагу. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа над тиглем, свертывают, как показано на рис. 22. После этого аккуратно укладывают его в тигель. Если при внимательном осмотре на воронке обнаруживают следы

осадка, то тщательно вытирают внутреннюю поверхность ее кусочком беззольного фильтра, который помещают в тот же тигель. Наконец, крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при свертывании фильтра, также стряхивают в тигель.

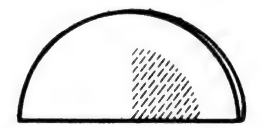
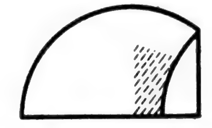
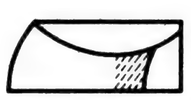





Рис. 22. Свертывание фильтра с осадком

Затем ставят тигель на электрическую плитку и осторожно озоляют (сжигают) фильтр. Иногда вместо этого тигель вставляют в фарфоровый треугольник на кольце штатива и нагревают на небольшом пламени горелки (рис. 23). Желательно, чтобы фильтр медленно обуглился и истлел, не вспыхивая, так как горение приводит к потере мельчайших частиц осадка. Если он все-таки загорится, то пламя ни в коем случае не задувают, а только перестают нагревать и ждут, когда горение прекратится.

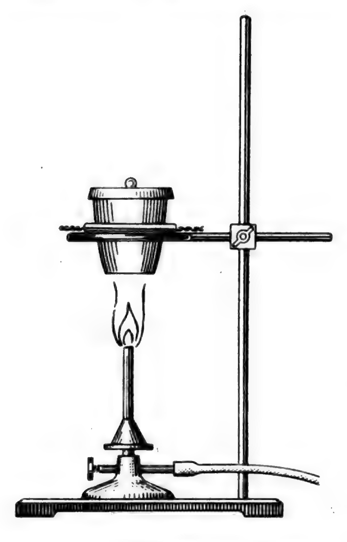


Рис. 23. Обугливание бумажного фильтра

Закончив озоление фильтра, переносят тигель в муфельную печь и прокаливают 25—30 мин. Охлаждают тигель в эксикаторе, взвешивают и записывают значение его массы в лабораторный журнал. Повторяют прокаливание (15—20 мин), охлаждение и взвешивание до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса тигля с осадком.

2. *Прокаливание осадка с отделением фильтра.* К этому способу прибегают, когда осадок при обугливании фильтра может химически взаимодействовать с углеродом (восстанавливаться). Например, осадок хлорида серебра AgCl восстанавливается углеродом до свободного серебра; прокаливать его вместе с фильтром нельзя.

Хорошо высушенный осадок возможно полнее высыпают из фильтра на глянцевую бумагу и накрывают химическим стаканом (или опрокинутой воронкой), чтобы предотвратить потери. Фильтр с оставши-

мися на нем частицами осадка укладывают в тигель (доведенный до постоянной массы), сжигают и прокаливают. К прокаленному остатку в том же тигле присоединяют ранее отделенный осадок. После этого содержимое тигля прокаливают до постоянной массы.

Если осадок отфильтровывают с помощью стеклянного тигля, то вместо прокаливания прибегают к высушиванию до постоянной массы. Разумеется, фильтрующий тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы при той же температуре.

Если в ходе анализа будет допущена непоправимая ошибка (например, потеряна часть осадка, пролита часть раствора с осадком и т.п.), то определение следует начать снова, не расходуя время на получение заведомо неверного результата.

§ 9. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Выше были рассмотрены сравнительно простые вычисления: расчет величины навески (гл. XVI, § 3) и объема осадителя (гл. XVI, § 5), нахождение относительной ошибки определения. Вычисление результатов анализа также не отличается сложностью.

Обычно результаты гравиметрических определений выражают в массовых долях (%). Для этого нужно знать величину навески анализируемого вещества, массу полученного осадка и его химическую формулу.

Гравиметрические определения преследуют различные цели. В одних случаях необходимо определить содержание элемента в химически чистом веществе, например содержание бария в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. В других случаях требуется найти содержание действующего начала в каком-нибудь техническом продукте или вообще в веществе, имеющем примеси. Например, приходится определять содержание хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в продажном хлориде бария. Техника определений в обоих случаях может оставаться одинаковой, но вычисления при этом различны. Рассмотрим ход вычислений на примерах.

Пример 1. Определите массовую долю (%) чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в образце технического хлорида бария. Навеска составляет 0,5956 г. Масса осадка сульфата бария $BaSO_4$ после прокаливания 0,4646 г.

Решение. Используя понятие о количестве вещества (n), имеем

$$n\,(BaSO_4) = \frac{m\,(BaSO_4)}{M\,(BaSO_4)}; \quad n\,(BaSO_4) = \frac{0,4646}{233,40} = 0,00199 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции видно, что 1 моль $BaSO_4$ получается из 1 моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Поэтому

$$m\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = n\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O)\;M\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O),$$
$$m\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 0{,}00199 \text{ моль} \cdot 244{,}30 \text{ г/моль} = 0{,}4862 \text{ г}.$$

Массовая доля (ω) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в техническом хлориде бария равна:

$$\omega\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \frac{m\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O)}{m\,(\text{навески})};\ \omega\,(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \frac{0{,}4862}{0{,}5956} =$$
$$= 0{,}8163\ (81{,}63\%).$$

Технический хлорид бария содержит массовую долю чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 81,63%.

Пример 2. Определите массовую долю (%) бария в образце хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.). Навеска чистого $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария $BaSO_4$ после прокаливания 0,4644 г.

Решение. Используем понятие о количестве вещества (n):

$$n\,(BaSO_4) = \frac{m\,(BaSO_4)}{M\,(BaSO_4)};\ \ n\,(BaSO_4) = 0{,}4644 \text{ г}/233{,}40 \text{ г/моль} = 0{,}00199 \text{ моль}.$$

Так как 1 моль $BaSO_4$ содержит 1 моль бария, то

$$m\,(Ba) = n\,(Ba)\;M\,(Ba);\ \ m\,(Ba) = 0{,}0199 \text{ моль} \cdot 173{,}40 \text{ г/моль} = 0{,}2734 \text{ г}.$$

Затем находим массовую долю бария в навеске $BaCl_2 \cdot 2H_2O$:

$$\omega\,(Ba) = \frac{m\,(Ba)}{m\,(\text{навески})};\ \ \omega\,(Ba) = 0{,}2734/0{,}4872 = 0{,}5611\ (56{,}11\%).$$

Следовательно, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержит массовую долю бария 56,11%.

Нередко для вычислений в гравиметрическом анализе используют ***факторы пересчета***, называемые также аналитическими факторами. Фактор пересчета (Φ) представляет собой отношение молярной массы (или M_r) определяемого вещества к молярной массе вещества, находящегося в осадке:

$$\Phi = \frac{M\text{ определяемого вещества}}{M\text{ вещества, находящегося в осадке}}.$$

Фактор пересчета показывает, сколько граммов определяемого вещества содержит 1 г осадка. В конкретных случаях факторы пересчета находят следующим образом:

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Фактор пересчета
Ba	$BaSO_4$	A_{rBa}/M_{rBaSO_4}
Fe	Fe_2O_3	$2A_{rFe}/M_{rFe_2O_3}$
FeO	Fe_2O_3	$2M_{FeO}/M_{Fe_2O_3}$
MgO	$Mg_2P_2O_7$	$2M_{MgO}/M_{Mg_2P_2O_7}$

При определении бария взвешиванием в виде $BaSO_4$ фактор пересчета равен

$$\Phi = M\,(\mathrm{Ba})\ M\,(\mathrm{BaSO_4}) = 137{,}40/233{,}40 = 0{,}5887.$$

Пользуясь факторами пересчета[1], делают вычисления по готовым формулам. Например, чтобы вычислить содержание элемента (или другой составной части), в сложном веществе используют формулу

$$\omega\,(\%) = (m\ \Phi/G)\ 100,$$

где m — масса полученного осадка; Φ — фактор пересчета; G — навеска исследуемого вещества. По этой формуле можно рассчитать массовую долю (%) бария в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (см. пример 2).

$$\omega\,(\mathrm{Ba}),\ \% = (m\ \Phi/G)\ 100 = (0{,}4644 \cdot 0{,}5887/0{,}4872)\ 100 = 56{,}09\%.$$

В практике технического и сельскохозяйственного анализа вычисления, как правило, производят по готовым формулам. При всех расчетах со сложными числами следует пользоваться микроЭВМ.

Большое значение имеют записи в лабораторном журнале. Они являются документом, подтверждающим выполнение анализа. Поэтому количественное определение кратко оформляют непосредственно на занятии. В журнал записывают дату, название анализа, методику определения (со ссылкой на учебник), данные всех взвешиваний или других измерений, вычисление результата.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?

---

[1] Таблицы с факторами пересчета приводятся в специальных химических справочниках.

2. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и гравиметрическая форма?

3. Чем следует осаждать ионы Ca^{2+} — раствором $Na_2C_2O_4$ или $(NH_4)_2C_2O_4$? Почему ион Ba^{2+} осаждают серной кислотой, а не раствором Na_2SO_4?

4. Что такое соосаждение? Каковы его причины?

5. Какими свойствами осадков руководствуются при выборе промывной жидкости?

6. Что значит: прокаливать тигель до постоянной массы?

7. Какую навеску сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 (считая норму осадка равной ~ 0,2 г)?

Ответ: 0,7 г.

8. Какой объем 1 н. раствора $BaCl_2$ потребуется для осаждения иона SO_4^{2-}, если растворено 2 г медного купороса с массовой долей примесей 5%? Учтите избыток осадителя.

Ответ: 23 мл.

9. Какой объем 0,1 н. HCl потребуется для осаждения серебра из навески $AgNO_3$ массой 0,6 г?

Ответ: ~ 53 мл (с полуторным избытком).

10. Какой объем 0,5 н. раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения иона Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении $CaCO_3$ массой 0,7 г?

Ответ: ~ 42 мл (с полуторным избытком).

11. Вычислите массовую долю (%) гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 0,1282 г; масса бюкса с навеской 6,7698 г; масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506 г.

Ответ: 3,01%.

12. Из навески соединения бария получен осадок $BaSO_4$ массой 0,5864 г. Какой массе: а) Ba; б) BaO; в) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует масса полученного осадка?

Ответ: а) 0,3451 г; б) 0,3853 г; в) 0,6137 г.

13. После соответствующей обработки 0,9000 г сульфата калия-алюминия получено Al_2O_3 массой 0,0967 г. Вычислите массовую долю (%) алюминия в исследуемом веществе.

Ответ: 5,68%.

14. Что такое фактор пересчета? Вычислите факторы пересчета в следующих примерах:

Вещество	Ca	Cl	S	Cr	Fe_2O_3	$MgSO_4$	K
Гравиметрическая форма ..	CaO	AgCl	$BaSO_4$	Cr_2O_3	$FePO_4$	$Mg_2P_2O_7$	$K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$

Ответ: 0,7147; 0,2474; 0,1373; 0,6843; 0,5294; 1,0816; 0,1722.

§ 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

Содержание кристаллизационной воды определяют высушиванием кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи ее с основным веществом. Так, щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ сушат при температуре 110—112°C; хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — при 120—125°C; медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — при 140—150°C; алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — около 230°C; соду $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — около 270°C, а глауберову соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — даже при температуре выше 300°C.

Вещество, предназначенное для определения кристаллизационной воды, должно быть воздушно-сухим. Иначе вместе с кристаллизационной будет определена и гигроскопическая, т.е. адсорбционная, вода. Иногда гигроскопическая и кристаллизационная вода удаляются из вещества при одной и той же температуре; тогда для их раздельного определения применяют специальные методы.

Рассмотрим методику определения кристаллизационной воды на примере хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Ход определения. 1. *Взятие навески.* Возьмите чистый бюкс, занумеруйте его (простым карандашом на пришлифованной части) и поместите в сушильный шкаф с температурой 120—125°C. При этом не закрывайте бюкс крышкой, а положите ее сверху на ребро; если бюкс закрыть, то внутри него останется влага. Через 45—60 мин поместите бюкс (не закрывая его) с помощью тигельных щипцов в эксикатор и отнесите в весовую комнату. Спустя 15—20 мин, когда бюкс остынет до температуры аналитических весов, взвесьте его и запишите результат в лабораторный журнал.

Повторите высушивание бюкса еще 1—2 раза по 30 мин, чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание закончите, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более чем на 0,0002 г.

В подготовленный таким образом бюкс поместите 1—3 г свежеперекристаллизованного воздушно-сухого хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, быстро закройте его крышкой и прежде всего взвесьте на аналитических весах.

2. *Высушивание.* Откройте бюкс с навеской кристаллогидрата и положите его крышку на ребро, поместите бюкс в сушильный шкаф. Первое высушивание соли выполняйте 1,5—2 ч, строго следя, чтобы температура все время держалась в пределе 120—125°C. При более высокой температуре возможно частичное разложение и улетучивание

соли, а при более низкой не вся кристаллизационная вода будет удалена.

Затем перенесите бюкс и крышку в эксикатор, оставьте охлаждаться на 15—20 мин около весов, закройте бюкс и взвесьте.

Повторите высушивание еще 1—2 раза (по 30 мин), т.е. доведите бюкс с его содержимым до постоянной массы. Если потребуется прервать работу до следующего занятия, то оставьте бюкс открытым в эксикаторе, высушивание будет продолжаться вследствие поглощения паров воды из воздуха водоотнимающим средством.

3. *Вычисления.* Рассмотрим на конкретном примере порядок записей в журнале и ход вычислений.

Форма записи

Взвешивания до высушивания кристаллогидрата (г)

Масса бюкса после 1-го взвешивания 20,5230
» » » 2-го » 20,5228
Постоянная масса бюкса 20,5228
Масса бюкса с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 23,1150
Масса хлорида бария 2,5922

Взвешивания при высушивании кристаллогидрата (г)

Масса бюкса с солью после 1-го высушивания 22,7280
» » » » 2-го » 22,7276
» » » » 3-го » 22,7274
Постоянная масса бюкса с $BaCl_2$ 22,7274

По этим данным вычисляют массу кристаллизационной воды в навеске:

$$23{,}1150 - 22{,}7274 = 0{,}3876 \text{ г } H_2O.$$

Содержание ее выражают в массовых долях (%):

$$\omega (H_2O) = m (H_2O)/m \text{ (образца)},$$
$$\omega (H_2O) = 0{,}3876 \text{ г}/2{,}5922 \text{ г} = 0{,}1494 \ (14{,}94\%).$$

Вычислите абсолютную и относительную ошибки определения (см. с. 166).

Описанная методика пригодна и для определения кристаллизационной воды в других кристаллогидратах, но высушивание должно производиться при иных температурах. Аналогично определяют влажность минеральных удобрений и почвы.

§ 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Для сельского хозяйства представляет интерес определение влажности различных материалов (удобрений, почвы, кормов). В этом случае также предварительно доводят бюкс до постоянной массы. Из средней пробы измельченного анализируемого материала берут навеску (2—5 г) и высушивают в бюксе до постоянной массы при определенной температуре. Например, суперфосфат сушат при 100—102°С. Такие удобрения, как сильвинит, сульфат калия, известняк, доломит, цианамид кальция, высушивают при 100—105°С; хлорид калия, калийную соль и натриевую селитру — при 105—110°С, а калийную селитру — при 120°С.

При более низких температурах высушивают сравнительно непрочные аммонийные соли, например сульфат аммония (не выше 100°С) и хлорид аммония (около 80°С); мочевину сушат при 65—70°С.

Разнообразие сельскохозяйственных объектов дает большой выбор материала для определения влажности.

При определении влажности почвы, кормов (сена, соломы) и навоза поддерживают температуру 100—105°С. Однако следует иметь в виду, что высушивание их до постоянной массы в обычном смысле невозможно. Некоторые вещества, входящие в состав этих материалов, окисляются при нагревании. Поэтому высушивание их заканчивают, когда достигается постоянство третьего знака после запятой. Часто взвешивание производят на технохимических весах.

Результаты определения влажности выражают в массовых долях (%).

§ 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУХОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ

По количеству сухого вещества в плодах и овощах судят об их ценности, так как содержание сухого вещества обычно коррелирует с количеством соединений, полезных в пищевом отношении.

Подготовка к анализу. Плоды или овощи быстро измельчают ножом из нержавеющей стали на деревянной или пластмассовой доске до частиц размером около 3 мм (сушеные плоды или овощи — до 1—2 мм).

Если анализируют семечковые плоды или корнеплоды, то их измельчают на терке из нержавеющей стали, а ягоды — в фарфоровой ступке или гомогенизаторе (полученную массу перед высушиванием перемешивают с двойным количеством чистого кварцевого песка).

Ход определения. Берут два чистых и предварительно высушенных

стеклянных бюкса, взвешивают на аналитических весах с точностью до 1 мг и записывают их массу в лабораторный журнал (масса m_1).

Затем в каждый бюкс кладут приблизительно по 2—3 г измельченных плодов или овощей, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 1 мг (масса m_2).

Открытые бюксы с сырой навеской ставят в сушильный шкаф, высушивают первые 20—30 мин при 100—105°С (для прекращения ферментативных процессов), затем 1—2 ч при 80—90°С и снова при 105°С.

Вынимают бюксы из сушильного шкафа, дают им немного остыть, закрывают крышками, помещают в эксикатор на 20—30 мин и после полного охлаждения взвешивают на аналитических весах. Высушивание и взвешивание повторяют несколько раз до достижения постоянной массы с высушиваемым веществом в третьем знаке после запятой, т.е. пока два последних взвешивания будут отличаться не более чем на 2 мг. Записывают массу каждого бюкса с высушенным материалом (масса m_3).

Если имеется возможность, то высушивать растительный материал лучше в вакуум-сушильном шкафу при 70°С и 550—600 мм рт.ст.

Массовую долю (%) сухого вещества в растительном материале вычисляют по формуле

$$\omega\ (\text{сухого вещества}),\ \% = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}\,100.$$

Вычисление выполняют для каждого бюкса отдельно, а затем находят среднее арифметическое из двух определений. Расхождение между этими параллельными определениями не должно превышать 0,5%. Точность определения методом высушивания ±1%.

Массовую долю воды в растительном материале вычисляют как разность между 100% и содержанием сухого вещества.

§ 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДА БАРИЯ В ОБРАЗЦАХ*

Определение хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в образцах инсектицида с различным его содержанием представляет больший практический интерес, чем нахождение количества бария в чистом $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Навеску образца, содержащую некоторую массу хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, растворяют в воде, осаждают ион Ba^{2+} в виде $BaSO_4$ и по массе последнего вычисляют результат. Реакция осаждения протекает по уравнению, приведенному выше (гл. XVI, § 5).

Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам: он — наименее растворимая соль бария, устойчив на воздухе, состав его строго соответствует формуле и т.п. В качестве осадителя предпочитают серную кислоту, учитывая ее летучесть. Определение осложняется тем, что сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через поры фильтра. Поэтому в ходе анализа создают условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Перед началом определения тщательно моют всю посуду, прокаливают тигель до постоянной массы.

Взятие навески и ее растворение. Получите маленькую пробирку с образцом для определения в нем хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Взвесьте пробирку с образцом на аналитических весах, пересыпьте содержимое ее в химический стакан вместимостью 250—300 мл (стакан должен быть занумерован восковым карандашом), а пробирку закройте пробкой и снова взвесьте. По разности между первым и вторым взвешиванием найдите величину навески (она должна составлять около 0,5 г).

Налейте в стакан с навеской вещества 100—150 мл дистиллированной воды и для лучшего растворения перемешайте стеклянной палочкой. После этого уже не вынимайте палочку из стакана до конца осаждения: на ней могут остаться капли раствора, потеря которых скажется на результате анализа. Прилейте в стакан 2—3 мл 2 н. хлороводородной кислоты, чтобы предотвратить образование коллоидных частиц сульфата бария и получить более крупные кристаллы.

Осаждение. Анализируемый раствор нагрейте (на асбестированной сетке) почти до кипения (кипение недопустимо, так как пары воды могут увлекать мельчайшие капли жидкости из стакана).

Параллельно с этим в другой стакан налейте 30 мл дистиллированной воды, прибавьте 3—5 мл 2 н. серной кислоты, т.е. осадителя, и также нагрейте до кипения. Затем горячий раствор серной кислоты, медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой, прилейте к горячему анализируемому раствору. Поставьте стакан с жидкостью и осадком на горячую водяную баню и дайте смеси отстояться. Осаждение из горячего раствора горячим раствором осадителя и последующее медленное охлаждение на бане способствуют образованию крупных кристаллов сульфата бария.

Когда раствор над осадком станет совершенно прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения. По стенке стакана прибавьте к раствору 2—3 капли серной кислоты. Если при этом не появится муть, то, следовательно, сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов Ba^{2+} достигнута. В противном случае

добавьте в стакан горячий раствор серной кислоты, хорошо перемешайте и дайте отстояться.

Наконец, когда полнота осаждения будет достигнута, не вынимая палочки из стакана, накройте его листком бумаги и оставьте до следующего занятия до "созревания" осадка. Не забудьте записать номер вашего стакана. В оставшееся время доведите тигель до постоянной массы.

Фильтрование. Промывание осадка. Возьмите беззольный фильтр "синяя лента", хорошо пригоните его к воронке и, поместив воронку в кольцо штатива, подставьте стакан для собирания фильтрата. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте прозрачную жидкость с осадка на фильтр. Старайтесь возможно меньше взмучивать осадок; стеклянную палочку снова поместите в стакан, а не на стол.

Одновременно с этим приготовьте промывную жидкость: нагрейте в промывалке 250—300 мл дистиллированной воды и прилейте к ней 4—5 капель 2 н. серной кислоты. Таким образом, промывная жидкость будет представлять собой разбавленный раствор осадителя.

Декантировав всю жидкость с осадка, приступайте к его промыванию. Для этого налейте в стакан 20—30 мл промывной жидкости, перемешайте палочкой, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите несколько раз до полного удаления ионов Cl^-, т.е. до тех пор, пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать мути хлорида серебра при действии нитратом серебра (в присутствии HNO_3).

Отмыв осадок от примесей Cl^-, количественно перенесите его на фильтр (гл. XI, § 6). Эта операция требует особой аккуратности.

На фильтре осадок промойте несколько раз небольшими порциями горячей воды (без серной кислоты) для удаления ионов SO_4^{2-}. Промывание прекратите, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать муть сульфата бария при добавлении хлорида бария.

Высушивание и прокаливание осадка. Воронку с осадком накройте листком фильтровальной бумаги (со своей фамилией) и поместите в сушильный шкаф, нагретый до 100—105°С. Подсохший фильтр сверните, как показано на рис. 22, положите в прокаленный до постоянной массы тигель и осторожно озолите под тягой на электрической плитке (или на пламени газовой горелки). Затем поместите тигель в муфельную печь, прокаливайте 25—30 мин, дайте остыть в эксикаторе и взвесьте на аналитических весах. Прокаливание (по 10—15 мин) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы.

При прокаливании вместе с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2\uparrow$$

однако сульфид бария снова окисляется кислородом воздуха:

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4$$

Доведение тигля с осадком до постоянной массы указывает, что эти процессы закончились и полученный сульфат бария уже не содержит примесей сульфида.

Вычисления. Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал:

Форма записи

Взвешивания анализируемого образца

Масса пробирки с образцом . . . .
» » без образца . . . .
Навеска анализируемого образца . . . .

Взвешивания сульфата бария

Масса тигля после 1-го прокаливания . . . .
» » » 2–го » . . . .
Постоянная масса тигля . . . .
Масса тигля с $BaSO_4$ после 1-го прокаливания . . . .
» » » $BaSO_4$ » 2-го » . . . .
Постоянная масса тигля с $BaSO_4$ . . . .
Масса полученного $BaSO_4$ . . . .

Используя опытные данные, вычислите массовую долю (%) хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в образце (§ 9, пример 1).

Описанная методика пригодна и для определения содержания бария в чистом хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Однако вычисления при этом делают иначе (§ 9, пример 2).

§ 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) В РАСТВОРЕ*

Железо — один из самых распространенных элементов. Определять его приходится при анализе многих природных и технических материалов. Железо(III) осаждают действием аммиака в виде практически

нерастворимого гидроксида $Fe(OH)_3$, кроме того, получается легколетучая аммонийная соль:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Аморфный осадок гидроксида железа(III) легко пептизируется. Поэтому осаждение ведут в присутствии электролита-коагулятора и при нагревании. Но при повышенной температуре соединения Fe^{3+} легко гидролизуются с образованием основной соли и гидроксида:

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2Cl + 2HCl; \quad Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + HCl$$

Получающийся при этом осадок пристает к стенкам стакана, плохо отфильтровывается и отмывается. Чтобы предотвратить гидролиз соли железа, раствор перед нагреванием подкисляют азотной кислотой, которая в процессе осаждения Fe^{3+} нейтрализуется аммиаком. Образующийся нитрат аммония играет роль электролита-коагулятора. Ион Fe^{3+} осаждают из достаточно концентрированного раствора, при этом аморфный осадок гидроксида железа(III) получается менее объемистым, адсорбирует меньше примесей и легче отмывается от них. Чтобы еще более понизить адсорбцию осадком ионов Cl^-, раствор после осаждения разбавляют 1,5—2-кратным объемом горячей воды. Промывая осадок, удаляют примеси Cl^-, которые при прокаливании могут образовать с осадком летучий хлорид железа.

Отфильтрованный, промытый и высушенный осадок прокаливают, гидроксид $Fe(OH)_3$ разлагается:

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Таким образом, гравиметрической формой является оксид железа(III) Fe_2O_3. Осадок прокаливают, не отделяя его от фильтра и не допуская слишком сильного и длительного прокаливания, так как при этом Fe_2O_3 частично восстанавливается до Fe_3O_4:

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2$$

а это ведет к уменьшению массы осадка и к искажению результата анализа.

Ход определения. 1. О с а ж д е н и е. В чистый химический стакан возьмите для анализа немного раствора хлорида железа(III). Подкислите его 3—5 мл 2н. азотной кислоты и осторожно нагревайте, не допуская кипения. К горячему раствору прибавляйте по каплям раст-

вор аммиака с массовой долей NH_3 10% до слабого, но ощутимого запаха. Затем содержимое стакана тщательно перемешайте палочкой, разбавьте 100—150 мл горячей дистиллированной воды и еще раз перемешайте. Дайте осадку отстояться, а когда раствор над ним станет совершенно прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения Fe^{3+} с 1—2 каплями раствора аммиака.

2. Ф и л ь т р о в а н и е и п р о м ы в а н и е. Убедившись в полноте осаждения, приступайте к фильтрованию. Для этого воспользуйтесь неплотным фильтром (белая или черная лента). Декантируйте жидкость на фильтр, осадок промойте в стакане 2—3 раза горячим 2%-ным раствором нитрата аммония. Количественно, без потерь, перенесите осадок на фильтр и продолжайте промывать до отрицательной реакции фильтрата с нитратом серебра (в присутствии HNO_3) на ион Cl^-.

Учитывая особенности аморфного осадка гидроксида железа(III), нужно осаждение, фильтрование и промывание закончить в одно занятие.

3. В ы с у ш и в а н и е и п р о к а л и в а н и е. Фильтр с осадком подсушите в шкафу и слегка влажным перенесите в тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Осторожно озолите фильтр на электроплитке (или на слабом пламени горелки), следя, чтобы он не вспыхнул. Затем поместите тигель в муфельную печь и прокаливайте до постоянной массы.

4. В ы ч и с л е н и я. Зная массу полученного оксида железа Fe_2O_3, вычисляют массовую долю (%) железа по формуле

$$\omega(\mathrm{Fe}) = m\,(2M(\mathrm{Fe})/M(\mathrm{Fe_2O_3})) = m\,(2\cdot 55{,}85/159{,}7) = m\,0{,}6994 \text{ г Fe},$$

где m — масса осадка Fe_2O_3; 0,6994 — фактор пересчета (гл. XVI, § 9).

§ 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТ-ИОНА В РАСТВОРЕ ГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ *

Содержание фосфат-иона определяют в самых различных материалах: фосфоритах, апатитах, удобрениях, рудах, сплавах. Принято выражать количество фосфат-иона в пересчете на оксид фосфора(V) P_2O_5.

Определение фосфата в природных и технических объектах представляет серьезные трудности: многие катионы образуют с анионом PO_4^{3-} нерастворимые осадки и мешают определению. Исключение составляют ионы щелочных металлов и аммония. Поэтому рассмотрим

определение содержания фосфат-иона в растворе гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 (более сложное определение содержания P_2O_5 в суперфосфате описано в § 16).

Сущность распространенного метода гравиметрического определения фосфат-иона состоит в том, что на раствор фосфата действуют хлоридом магния $MgCl_2$ в присутствии аммиака и NH_4Cl; хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Осадок фосфата магния-аммония отфильтровывают и промывают. При прокаливании он разлагается:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O + 2\,NH_3$$

Гравиметрической формой служит пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$.

Применяемую для осаждения иона PO_4^{3-} магнезиальную смесь готовят следующим образом: растворяют в воде 55 г кристаллогидрата хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 105 г хлорида аммония, доводят объем жидкости до 1 л водой, слегка подкисленной соляной кислотой.

Ход определения. 1. Осаждение. В чистый химический стакан вместимостью 300 мл возьмите для анализа немного раствора гидрофосфата натрия (обычно не более 50 мл). Прилейте к нему 5 мл 2 н. раствора хлорида аммония, 15 мл магнезиальной смеси и нагрейте на асбестированной сетке до 40—45°С. К горячему раствору медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании прибавляйте аммиак с массовой долей NH_3 2,5% (из бюретки или капельной воронки).

Когда соляная кислота, содержащаяся в магнезиальной смеси, будет нейтрализована аммиаком, начнет появляться осадок. Раствор аммиака при этом следует прибавлять со скоростью приблизительно 4 капли в минуту, постепенно увеличивая ее к концу осаждения. Получающийся осадок $MgNH_4PO_4$ имеет кристаллическое строение. Если вместо осадка появится белая муть, то растворите ее, добавив несколько капель HCl, и начните осаждение аммиаком снова. Прибавление аммиака прекратите, когда жидкость станет заметно пахнуть аммиаком. Затем, дав раствору остыть, прилейте к нему аммиак с массовой долей NH_3 25%, около $^1/_5$ общего объема жидкости, чтобы добиться полного осаждения фосфат-иона. Однако и концентрированный аммиак нужно прибавлять не сразу, а небольшими порциями при непрерывном перемешивании раствора; иначе может выделиться осадок гидроксида $Mg(OH)_2$.

После этого стакан со всем его содержимым оставьте до следующего занятия (или дайте постоять приблизительно 4 ч).

2. Фильтрование и промывание. Для фильтрования возьмите беззольный фильтр "белая лента". Возможно полнее слейте жидкость с осадка и трижды промойте его в стакане методом декантации раствором с массовой долей аммиака 2,5%, так как осадок растворяется в нем меньше, чем в воде.

Количественно перенесите осадок на фильтр. Приставшие к стенкам стакана частицы ототрите резиновым наконечником стеклянной палочки. Промойте осадок на фильтре до полного удаления хлорида магния, т.е. до тех пор, пока проба фильтрата, подкисленная азотной кислотой, не даст мути с нитратом серебра.

3. Высушивание и прокаливание. Воронку с фильтром накройте листком бумаги и поместите в сушильный шкаф с температурой 100°С.

Озолите высушенный фильтр отдельно от осадка. Осторожно разминая фильтр в пальцах, высыпьте осадок на лист глянцевой (лучше — черной) бумаги. Соберите его мягкой кисточкой и накройте перевернутым стаканом (или воронкой).

Фильтр с оставшимися на нем частицами осадка поместите в тигель, доведенный до постоянной массы, и озолите при возможно более низкой температуре. Дайте тиглю остыть и перенесите в него ранее отделенный осадок фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$, сметая последние крупинки его с бумаги кисточкой.

Прокаливание осадка лучше начать с осторожного нагревания на газовой горелке. Полезно тигель при этом накрыть крышкой. Когда прекратится выделение аммиака, образующегося при разложении фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$, тигель поместите в муфельную печь и прокаливайте, как обычно, до постоянной массы. Зная массу полученного пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, произведите вычисление.

4. Вычисление. Допустим, что после прокаливания масса $Mg_2P_2O_7$ составила 0,2986 г. Это составляет количество вещества:

$$n\,(Mg_2P_2O_7) = m\,(Mg_2P_2O_7)/M\,(Mg_2P_2O_7),$$
$$n\,(Mg_2P_2O_7) = 0{,}2986 \text{ г}/222{,}6 \text{ г/моль} = 0{,}00134 \text{ моль}.$$

Поскольку 1 моль $Mg_2P_2O_7$ содержит 1 моль P_2O_5, то масса P_2O_5 равна:

$$m\,(P_2O_5) = n\,(P_2O_5)M\,(P_2O_5);$$
$$m\,(P_2O_5) = 0{,}00134 \text{ моль} \cdot 142{,}0 \text{ г/моль} = 0{,}1903 \text{ г}.$$

§ 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСВОЯЕМОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В СУПЕРФОСФАТЕ

Агрохимики различают в суперфосфате четыре вида "фосфорной кислоты" (точнее P_2O_5): свободную, водорастворимую, усвояемую и общую.

Свободная фосфорная кислота обычно присутствует в суперфосфате. Количество ее определяют, титруя водную вытяжку из удобрения щелочью.

Водорастворимый P_2O_5 складывается из свободной фосфорной кислоты и ее растворимых в воде солей. Определяют водорастворимый P_2O_5 в водной вытяжке из суперфосфата путем осаждения иона PO_4^{3-} магнезиальной смесью.

Усвояемый P_2O_5 представляет собой сумму водорастворимого и так называемого цитратно-растворимого оксида фосфора P_2O_5.

Общий P_2O_5 — это общее содержание оксида фосфора P_2O_5 в суперфосфате. Для определения ее растворяют навеску удобрения в царской водке, отфильтровывают осадок оксида кремния SiO_2, связывают Fe^{3+} и Al^{3+} лимонной кислотой, после чего осаждают ион PO_4^{3-} — магнезиальной смесью.

Чаще всего определяют в суперфосфате усвояемый P_2O_5. При этом навеску сначала обрабатывают водой, т.е. переводят в раствор водорастворимые вещества — фосфорную кислоту H_3PO_4 и дигидрофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$. Затем, отфильтровав нерастворимый осадок, обрабатывают его аммиачным раствором цитрата аммония (реактивом Петермана), т.е. извлекают цитратно-растворимое соединение — гидрофосфат кальция $CaHPO_4$.

Смешав равные объемы водного и цитратного растворов, осаждают ион PO_4^{3-} магнезиальной смесью.

Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают. Гравиметрическую форму $Mg_2P_2O_7$ пересчитывают на P_2O_5 и выражают в процентах. Реактив Петермана и магнезиальную смесь готовят заблаговременно.

Приготовление реактива Петермана. 50,0 г химически чистой лимонной кислоты растворяют приблизительно в 70 мл аммиака (пл. 0,91—0,92 г/см^3). Дают раствору остыть и разбавляют водой до плотности 1,09 г/см^3. Затем на каждые 100 мл полученного раствора цитрата аммония прибавляют еще по 5 мл раствора аммиака с массовой долей 25%. Отстоявшийся раствор фильтруют. Реактив Петермана должен иметь плотность 1,082—1,083 г/см^3.

Приготовление магнезиальной смеси. 55 г химически чистого хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 70 г хлорида аммония NH_4Cl растворяют в 650 мл дистиллированной воды. К полученной смеси прибавляют 350 мл раствора аммиака (пл. 0,96 г/см^3).

Ход определения. 1. Взятие навески. Из тонкоизмельченной пробы суперфосфата возьмите точную навеску около 2,5 г, перенесите ее в

фарфоровую ступку, прибавьте 20—25 мл воды и тщательно разотрите пестиком. Жидкость из ступки декантируйте на фильтр; фильтрат собирайте в мерную колбу вместимостью 250 мл. Остаток обработайте в ступке тем же способом еще три раза, всякий раз сливая жидкость на фильтр. Затем содержимое ступки количественно перенесите на тот же фильтр и промывайте водой, пока в колбе соберется приблизительно 200 мл фильтрата. Если фильтрат помутнеет, подкислите его несколькими каплями азотной или хлороводородной кислоты. Наконец, объем раствора в колбе доведите водой до метки и перемешайте.

2. Растворение остатка. Фильтр с нерастворившимся остатком суперфосфата осторожно выньте из воронки и перенесите в другую мерную колбу вместимостью 250 мл. Прибавьте 100 мл реактива Петермана и встряхивайте до тех пор, пока фильтр не распадется на мелкие волокна. Доведите объем жидкости до метки, закройте колбу пробкой, оставьте стоять минимум на 15 ч при комнатной температуре и продержите еще 1 ч на водяной бане при 40°С.

Приготовив таким образом водную и цитратную вытяжки, возьмите пипеткой по 50 мл их в коническую колбу. Прибавьте по каплям 25 мл магнезиальной смеси и 30—40 мин энергично перемешивайте (вместо этого можно оставить колбу стоять на 8—12 ч).

3. Фильтрование и промывание. Осадок фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$, как обычно, отфильтруйте, промойте разбавленным раствором аммиака, высушите, озолите и прокалите до постоянной массы.

4. Вычисления. Зная массу пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, вычислите массовую долю (%) P_2O_5 в суперфосфате по формуле

$$\omega\,(P_2O_5),\ \% = \frac{m \cdot 142,0 \cdot 500}{222,6 \cdot 100 m_1},$$

где m — масса прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$, г; 142,0 — молярная масса P_2O_5; 500 — объем водоцитратной вытяжки из суперфосфата, мл; 222,6 — молярная масса $Mg_2P_2O_7$; 100 — объем вытяжки, взятый для осаждения фосфат-иона, мл; m_1 — навеска суперфосфата, г.

Например, если навеска составляла 2,4622 л, а масса $Mg_2P_2O_7$ оказалась равна 0,1298 г, то

$$\omega\,(P_2O_5),\ \% = \frac{0,1298 \cdot 142,0 \cdot 500}{222,6 \cdot 100 \cdot 2,4622}\,100 = 16,81.$$

Аналогично определяют содержание усвояемой P_2O_5 в преципитате.

§ 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Метод определения алюминия в виде Al_2O_3 — один из наиболее распространенных. Сущность его состоит в том, что к горячему раствору соли алюминия прибавляют хлорид аммония NH_4Cl и осаждают ион Al^{3+} аммиаком. Учитывая протолиз соли алюминия, происходящие при этом процессы можно изобразить уравнениями:

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + 3HCl, \quad 3HCl + 3NH_3 \rightleftharpoons 3NH_4Cl$$

Большой избыток аммиака может частично растворить осадок амфотерного гидроксида $Al(OH)_3$. Поэтому Al^{3+} осаждают очень разбавленным раствором аммиака с массовой долей NH_3 2%, прибавляя его по каплям и только до очень слабого запаха. К тому же диссоциацию основания подавляют введением в раствор хлорида аммония. Чтобы избежать избытка аммиака иногда к раствору приливают индикатор метиловый красный и заканчивают прибавление аммиака при переходе окраски из красной в желтую (pH ≈ 6,2).

Присутствие в растворе хлорида аммония и нагревание необходимы для того, чтобы осадок не пептизировался. Промывают его также горячим раствором электролита-коагулятора; иначе $Al(OH)_3$ будет пептизироваться и проходить через фильтр.

Гравиметрической формой является гидроксид алюминия:

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

Прокаливание ведут при температуре 1000—1200°С. Более низкие температуры дают оксид алюминия, обладающий заметной гигроскопичностью и изменяющий свою массу при взвешивании без особых предосторожностей.

Ход определения. 1. О с а ж д е н и е. В химический стакан вместимостью 200—300 мл возьмите для анализа некоторое количество раствора хлорида алюминия (или другой соли Al^{3+}). Разбавьте раствор водой приблизительно до 125 мл, прилейте 5 мл раствора NH_4Cl с массовой долей 10% и нагрейте на асбестированной сетке почти до кипения (примерно до 90°С). Затем осторожно осадите ион Al^{3+} раствором аммиака с массовой долей 2%, прибавляя его по каплям до едва ощутимого запаха и хорошо перемешивая раствор. Чтобы исключить растворение амфотерного гидроксида $Al(OH)_3$, добавьте к раствору 1—2 капли метилового красного и приливайте раствор аммиака с массовой долей 2% до изменения окраски от одной его капли. Закончив осаждение, дайте стакану постоять 2—3 мин при слабом нагревании.

2. Ф и л ь т р о в а н и е и п р о м ы в а н и е. Поскольку осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ может пептизироваться, фильтрование и промывание проводите при температуре, близкой к 100°С. Для этого стакан с осадком постоянно держите в горячей водяной бане.

Подготовьте для фильтрования рыхлый беззольный фильтр (черная или красная лента) диаметром 9 см и прогрейте его горячей водой. Когда жидкость осветлится, возможно полнее декантируйте ее на фильтр, не взмучивая осадка. Промывайте осадок в стакане путем декантации, используя в качестве промывной жидкости разбавленный раствор электролита-коагулятора (к 500 мл воды прибавьте 15 мл раствора NH_4NO_3 с массовой долей 3% и 10—15 капель раствора аммиака с массовой долей 2%). Промывание повторите 4—5 раз, наливая в стакан приблизительно по 50 мл кипящей промывной жидкости Затем количественно перенесите осадок на фильтр и продолжайте промывать горячей промывной жидкостью до отрицательной реакции фильтрата на ион Cl^- с нитратом серебра (в присутствии HNO_3).

Для проверки полноты осаждения Al^{3+} используйте фильтрат после декантации раствора с осадка на фильтр. Прилейте к нему 5 капель 2 н. соляной кислоты, нагрейте до кипения и прибавляйте по каплям раствор аммиака с массовой долей 2% до слабого запаха. Если через 5 мин после этого осадок $Al(OH)_3$ не появится, то раствор отбросьте, так как полнота осаждения Al^{3+} достигнута. В противном случае осадок отфильтруйте, промойте и присоедините к основному количеству гидроксид алюминия.

Операции осаждения, фильтрования и промывания нужно выполнить в одно занятие.

3. В ы с у ш и в а н и е и п р о к а л и в а н и е. Фильтр с осадком высушите в шкафу и озолите в тигле, доведенном до постоянной массы. Сжигание проведите на электроплитке (или на газовой горелке). Затем перенесите тигель в муфельную печь и прокаливайте при 1200°С или выше. Получающийся при этом оксид алюминия не должен быть гигроскопичным. Однако, доводя тигель с осадком до постоянной массы, старайтесь все взвешивания делать возможно быстрее.

4. В ы ч и с л е н и я. Зная массу полученного Al_2O_3, вычислите, сколько в нем содержится алюминия, по формуле

$$x = m\,(2A_{r\mathrm{Al}}/M_{r\mathrm{Al_2O_3}}) = m\,(2\cdot 26{,}98/101{,}96) = m\,0{,}5292 \text{ г Al},$$

где m — масса Al_2O_3 г; 0,5292 — фактор пересчета Al_2O_3 на Al.

§ 18. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА МЕДИ

Электрогравиметрическое определение меди основано на выделении ее из кислого анализируемого раствора на платиновом электроде:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

Катод взвешивают до и после электролиза и по разности находят массу меди.

Электролиз ведут в сернокислом растворе, прибавляя к нему немного азотной кислоты (в качестве деполяризатора), которую кипятят для удаления примесей азотистой кислоты, замедляющей выделение меди. Хорошие результаты электролиза получаются, если анализируемый раствор 0,2 н. по серной кислоте. Ускоряют электролиз нагреванием раствора до 50—70° С.

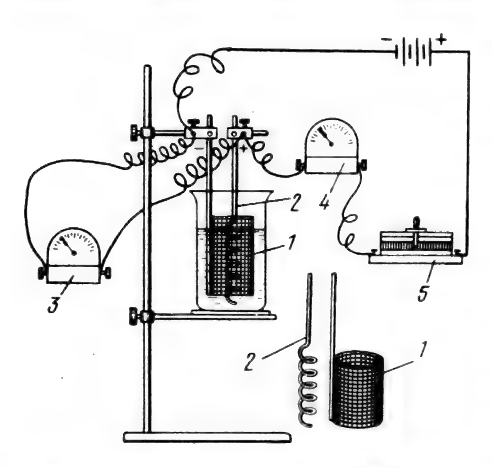


Рис. 24. Установка для электрогравиметрического определения меди:

1 – катод; *2* – анод; *3* – сопротивление; *4* – амперметр; *5* – реостат

Обычно катодом служит платиновая сетка, а анодом — платиновая спираль (рис. 24). Электроды очищают от загрязнений, опуская их на некоторое время в разбавленную (1:1) и горячую азотную кислоту и промывая дистиллированной водой. Катод тщательно высушивают, погружая его сначала в этанол, а затем в этиловый эфир, выдерживают несколько минут в весовой комнате и взвешивают на аналитических весах. После этого нельзя касаться руками рабочей части электродов, чтобы не загрязнить их жиром.

Источником тока для электролиза служит свинцовый аккумулятор, обеспечивающий напряжение ~ 2 В.

Ход определения. В чистый мерный стакан вместимостью 150 мл внесите раствор сульфата меди, содержащий не более 0,1 г меди, прилейте 7—8 мл 2 н. азотной и 3 мл разбавленной (1:4) серной кислоты. Стакан с раствором укрепите на кольце штатива.

Предварительно взвешенный сетчатый катод опустите в стакан и закрепите так, чтобы он не касался стенок или дна стакана. Анод закрепите в центре сетчатого катода так, чтобы конец спирали располагался немного ниже сетки, но не касался дна стакана.

Разбавьте анализируемый раствор дистиллированной водой (уровень жидкости должен быть на 1 см ниже верхнего края катода), накройте стакан стеклянными пластинками, соедините катод с отрицательным, а анод с положительным полюсами источника тока. Раствор в стакане слегка нагревайте.

Электролиз ведите до полного обесцвечивания анализируемого раствора (около часа) и сделайте пробу на полноту осаждения меди; каплю раствора перенесите стеклянной палочкой на часовое стекло, добавьте 2—3 капли раствора ацетата натрия и подействуйте каплей раствора гексацианоферрата(II) калия. Отсутствие красно-бурой мути гексацианоферрата(II) меди показывает,

что осаждение меди закончено. В противном случае продолжайте электролиз раствора.

Убедившись в полноте осаждения меди, прекратите нагревание и промойте электроды: стакан с анализируемым раствором быстро замените стаканом с дистиллированной водой. Сменяйте стаканы с дистиллированной водой 3—4 раза. Затем выключите ток и выньте электроды. Положив катод на лист фильтровальной бумаги, дайте стечь воде. Промойте катод этанолом и этиловым эфиром, высушите над нагретой асбестированной сеткой и взвесьте. Осадок меди должен быть плотным, золотистого цвета, без темных пятен.

По разности результатов взвешивания катода до и после электролиза найдите массу выделенной меди.

ГЛАВА XVII

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. ПРИНЦИП ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Этот метод основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

В титриметрическом анализе используют так называемые *титрованные растворы*, концентрация или, иначе говоря, титр которых точно известен. Эти растворы именуют *титрантами* (рабочими растворами).

Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора-титранта. Единица измерения титра г/см^3 (г/мл) или мг/мл. Например, если титр раствора хлороводородной кислоты равен 0,002302, то это означает, что каждый миллилитр его содержит 0,002302 г HCl, или 2,3 мг/мл.

Процесс постепенного приливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*.

При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. точно отвечающее стехиометрии реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции, или, как говорят, определить *точку эквивалентности*.

В точке эквивалентности количество вещества щелочи, израсходованное на реакцию, всегда точно равно количеству вещества кислоты в анализируемом растворе, например:

$$n\,(NaOH) = n\,(HCl)$$

или в общем виде, для любых реагирующих веществ по закону эквивалентов:

$$n_1 = n_2.$$

Для понимания сущности титриметрического анализа и связанных с ним расчетов (§ 6) важное значение имеет уравнение

$$c\,(NaOH)\,V\,(NaOH) = c\,(HCl)\,V\,(HCl),$$

где c — нормальные концентрации растворов; V — их объемы.

Общее уравнение имеет вид

$$c_1 V_1 = c_2 V_2.$$

Если известен объем одного из растворов, то из этого уравнения можно вычислить его концентрацию:

$$c_1 = c_2 V_2 / V_1 \quad \text{или} \quad c_2 = c_1 V_1 / V_2.$$

Точку эквивалентности обычно устанавливают по изменению окраски индикатора (индикаторный способ), но иногда прибегают к измерению электрической проводимости или других свойств раствора (физико-химические способы).

Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа. Предположим, что определяют содержание гидроксида натрия в его растворе. Для этого отмеривают в коническую колбу точный объем анализируемого раствора (например, 10, 00 мл) и приливают к нему из бюретки титрант — титрованный раствор хлороводородной кислоты (рис. 25).

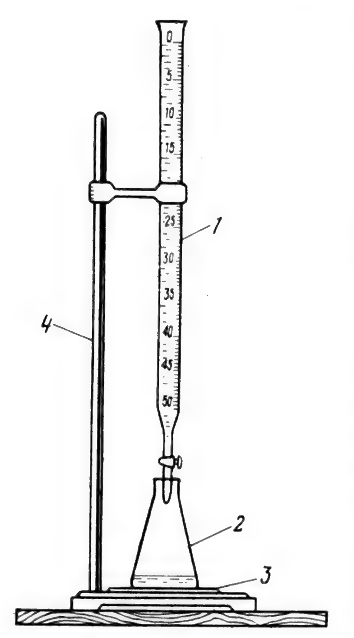


Рис. 25. Прибор для титрования:

1 – бюретка с титрованным раствором хлороводородной кислоты; *2* – коническая колба с анализируемым раствором гидроксида натрия; *3* – лист белой бумаги; *4* – штатив

Допустим, что титр кислоты равен 0,002302 г/мл и до наступления точки эквивалентности ее прилили 17,50 мл. Очевидно, что на реакцию израсходовано 17,50·0,002302 = = 0,04029 г HCl. Нетрудно вычислить по уравнению реакции, какой массе NaOH, находящегося в растворе, соответствует эта масса кислоты.

Преимущество титриметрического анализа перед гравиметрическим состоит в быстроте определений. В гравиметрическом анализе выполнение реакции (т.е. осаждение) является только началом работы, за которым следует ряд длительных операций. В титриметрическом анализе выполнением реакции (т.е. титрованием) определение и заканчивается.

Точность титриметрических определений приближается к точности гравиметрического анализа. Титриметрические определения часто применяют в техническом анализе. В титриметрическом анализе широко используют химические реакции различных типов. В агрохимической практике титриметрический анализ применяется шире, чем гравиметрия.

В агрохимических лабораториях титриметрические методы используют при определении содержания азота в аммиачных и аммиачно-нитратных удобрениях (в том числе и по методу Кьельдаля), карбонатной и общей жесткости природных вод, слабых органических кислот в растительном материале, карбоната кальция в известковых удобрениях, примесей магния в калийных удобрениях. Титриметрия используется также в анализе гербицидных препаратов для определения содержания 2,4-дихлорфеноксиацетата и трихлорацетата натрия, цинка в цинебе, меди в хлороксиде меди(II) и т.п.

Контролируя пищевые производства, титриметрически определяют общую кислотность растительного материала, содержание в плодах и овощах летучих кислот, сернистой и бензойной кислот.

Почвоведы используют титриметрические методы при изучении обменной кислотности и емкости поглощения почв, суммы поглощенных оснований, щелочности почв, содержания в них подвижного натрия, хлорид-ионов и магния в водной вытяжке из почвы. Некоторые из этих методов будут рассмотрены ниже.

§ 2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Наиболее распространено выражение концентрации растворов в массовых долях (%) растворенного вещества, количеством молей растворенного вещества в 1 л (молярная концентрация) и количеством молей эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (нормальная концентрация).

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X, *которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону.* Эквивалент — безразмерная величина. Понятие "эквивалент" распространяется также на реакции ионного обмена и реакции в электроаналитических методах.

Фактор эквивалентности — это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Эта безразмерная величина обозначается через $f_{экв}$ (X). Рассчитывают фактор эквивалентности на основании стехиометрии данной реакции, которая обязательно должна быть указана. Фактор эквивалентности может быть равен или меньше единицы.

Кроме того, в титриметрическом анализе вычисляют молярные массы эквивалентов, выражаемые в кг/моль (производная СИ) или чаще в г/моль (дольная, производная СИ).

Молярная масса эквивалента вещества X — это масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X:

$$M\,(f_{экв}\,(X)X) = f_{экв}\,(X)M\,(X) \quad \text{или} \quad {}^{1}/_{z}M\,(X)$$

(молярная масса эквивалента численно равна прежнему грамм-эквиваленту вещества).

Молярные массы эквивалентов кислот, оснований и солей зависят от стехиометрии реакций, в которых они участвуют. Молекулы многопротонных кислот могут участвовать в реакциях различно, например, в реакции

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

каждый моль ортофосфорной кислоты отдает один моль ионов H^+ и фактор эквивалентности $f_{экв}\,(H_3PO_4) = 1$, а молярная масса эквивалента $M\,(1H_3PO_4) = f_{экв}\,(H_3PO_4)\cdot M\,(H_3PO_4) = 1\cdot 98$ г/моль = 98 г/моль.

Но в реакции

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

один моль кислоты соответствует уже двум молям водорода, фактор эквивалентности $f_{экв}\,(H_3PO_4) = {}^{1}/_{2}$, а молярная масса эквивалента $M\,({}^{1}/_{2}H_3PO_4) = f_{экв}\,(H_3PO_4)M\,(H_3PO_4) = ({}^{1}/_{2})\cdot 98$ г/моль = 49 г/моль.

Наконец, моль этой же кислоты может участвовать в реакции тремя молями ионов водорода:

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

В этой реакции моль ортофосфорной кислоты соответствует трем молям ионов H^+ и фактор эквивалентности $f_{экв}\,(H_3PO_4) = {}^{1}/_{3}$, а мо-

лярная масса эквивалента $M(^1/_3H_3PO_4) = f_{экв}(H_3PO_4)M(H_3PO_4) = (^1/_3)\cdot 98$ г/моль = 32,66 г/моль.

Аналогично вычисляют молярные массы эквивалентов оснований. Из уравнения

$$Ca(OH)_2 + HCl = CaOHCl + H_2O$$

следует, что в этом случае фактор эквивалентности $f_{экв}(Ca(OH)_2) = 1$, а молярная масса эквивалента $M(1Ca(OH)_2) = f_{экв}(Ca(OH)_2)M(Ca(OH)_2) = 1\cdot 74{,}08$ г/моль = 74,08 г/моль.

Но в реакции

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

один моль гидроксида кальция соответствует уже двум молям ионов H^+, фактор эквивалентности $f_{экв}(Ca(OH)_2) = {}^1/_2$, а молярная масса эквивалента $M(^1/_2Ca(OH)_2) = f_{экв}(Ca(OH)_2)M(Ca(OH)_2) = (^1/_2)\cdot 74{,}08$ г/моль = 37,04 г/моль.

Вычисляя молярные массы эквивалентов солей в реакциях обмена, опять-таки учитывают поведение соли в реакции

$$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2O + CO_2$$

Здесь один моль карбоната калия соответствует двум молям ионов H^+ и, следовательно, фактор эквивалентности $f_{экв}(K_2CO_3) = {}^1/_2$, а молярная масса эквивалента $M(^1/_2K_2CO_3) = f_{экв}(K_2CO_3)M(K_2CO_3) = (^1/_2)\cdot 138{,}21$ г/моль = 69,105 г/моль.

Но в реакции

$$K_2CO_3 + HCl = KHCO_3 + KCl$$

один моль соли соответствует только одному молю ионов H^+, фактор эквивалентности $f_{экв}(K_2CO_3) = 1$, а молярная масса эквивалента $M(1K_2CO_3) = f_{экв}(K_2CO_3)M(K_2CO_3) = 1\cdot 138{,}21$ г/моль = 138,21 г/моль.

В отличие от молярной массы вещества молярная масса эквивалента кислоты, основания или соли не постоянна, а зависит от стехиометрии реакции, в которой участвует вещество.

В химическом анализе широко используют и некоторые другие понятия, связанные с понятием об эквиваленте.

Количество вещества эквивалента, обозначаемое через n, — это количество вещества (в моль), в котором частицами являются эквиваленты $n(f_{экв}(X)X)$. Например, для реакции взаимодействия 1 моль гидроксида кальция с 2 моль хлороводородной кислоты (см. выше) количество вещества эквивалента кальция $n(^1/_2Ca^{2+}) = 0{,}5$ моль.

В химическом анализе используют растворы с точно известной молярной концентрацией эквивалента.

Молярная концентрация эквивалента, обозначаемая через с, представляет собой отношение количества вещества эквивалента в системе (например, в растворе) к объему V этой системы. Так, для вещества X молярная концентрация эквивалента

$$c\,(f_{экв}(X)X) = \frac{n\,(f_{экв}(X)X)}{V}.$$

Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества X в 1дм^3 или в 1 л, называют нормальным раствором этого вещества. При этом вместо обозначения единиц измерения моль/дм^3 или моль/л, допускается сокращение "н.". Например, 1 н. раствор H_2SO_4, т.е. 1 моль 1/2 молекулы H_2SO_4 (имея в виду реакцию полной нейтрализации серной кислоты щелочью).

Подобно этому различают растворы децинормальные 0,1 н., сантинормальные 0,01 н., миллинормальные 0,001 н. Чаще всего используют 0,1 и 0,02 н. растворы веществ как не слишком концентрированные.

При указании нормальной концентрации обязательно называют конкретную реакцию, в которой данный нормальный раствор применяется.

Однако термин "нормальность" раствора употреблять не рекомендуется, как и термин "молярность" раствора.

§ 3. МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяют на три группы: 1) методы, основанные на реакциях соединения ионов; 2) методы, основанные на реакциях окисления — восстановления; 3) методы, основанные на реакциях комплексообразования. К первой группе относят методы кислотно-основного и осадительного титрования, ко второй — различные методы окислительно-восстановительного титрования и к третьей — методы комплексометрического (хелатометрического) титрования.

Метод кислотно-основного титрования (или нейтрализации) основан на взаимодействии кислот с основаниями или, иначе говоря, на соединении протонов с гидроксид-ионами:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + 57{,}32\ Дж$$

Метод позволяет определять в растворах не только концентрацию кислот или оснований, но также и концентрацию гидролизующихся солей (гл. I, § 11).

Для определения в растворах концентрации оснований или солей, дающих при протолизе щелочную реакцию, используют титрованные растворы кислот. Эти определения называют *ацидиметрией* (от лат. acidum — кислота).

Концентрацию кислот или гидролитически кислых солей определяют с помощью титрованных растворов сильных оснований. Такие определения относятся к *алкалиметрии* (от лат. alkali — щелочь).

Точку эквивалентности при нейтрализации определяют по изменению окраски индикатора (метилового оранжевого, метилового красного, фенолфталеина).

Метод осадительного титрования. Определяемый элемент, взаимодействуя с титрованным раствором, может осаждаться в виде малорастворимого соединения. Последнее, изменяя свойства среды, позволяет тем или иным способом определить точку эквивалентности. Например, при титриметрическом определении ионов Cl^- исследуемую жидкость титруют раствором нитрата серебра $AgNO_3$ в присутствии индикатора хромата калия K_2CrO_4. Когда все ионы Cl^- будут связаны, малейший избыток нитрата серебра вызывает появление кирпично-красного осадка хромата серебра Ag_2CrO_4. В этот момент титрование прекращают.

Титриметрическим методам осаждения дают названия в зависимости от того, что служит титрантом. Например, если для этого используют раствор нитрата серебра $AgNO_3$, то метод называют *аргентометрией*, если пользуются рабочим раствором тиоцианата аммония NH_4SCN — *тиоцианатометрией* и т.д. (гл. XIX).

Метод комплексометрического титрования объединяет титриметрические определения, основанные на образовании малоионизирующихся комплексных ионов (или молекул). С помощью этих методов определяют различные катионы (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}) и анионы (CN^-, F^-, Cl^-), обладающие свойством вступать в реакции комплексообразования. В последнее время получили распространение методы анализа, основанные на взаимодействии катионов с органическими реактивами — *комплексонами*. Такое титрование называют *комплексонометрическим* или *хелатометрическим* (гл. XX).

Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-методы) основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и титрованным раствором (гл. XXI–XXIII).

Используют их для количественного определения в растворах различных восстановителей (Fe^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- и др.) или окислителей ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ClO_3^-, Fe^{3+} и др.). Названия отдельных редоксметричес-

ких методов также происходят от наименований титрованных растворов. Наиболее распространены из них следующие.

Перманганатометрическое титрование. Титрантом в этом методе является перманганат калия, играющий в реакциях роль окислителя.

Иодометрическое титрование. Метод основан на том, что свободный иод I_2 ведет себя в реакциях как окислитель, а ион I^- — как восстановитель. Индикатором служит раствор крахмала.

Дихроматометрическое титрование. В основе его лежат процессы окисления веществ титрованным раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Существуют и другие редоксметрические методы. Так, *бромометрия* использует в качестве окислителя свободный бром Br_2, *броматометрия* — бромат калия $KBrO_3$, *ванадатометрия* — ванадат аммония NH_4VO_3, *цериметрия* — соединения церия (IV), *титанометрия* — соли титана(III).

Каким бы методом ни производилось титриметрическое определение, всегда при этом необходимы: 1) титрованный раствор; 2) подходящий индикатор; 3) прибор для точного измерения объемов реагирующих веществ.

§ 4. СТАНДАРТНЫЕ И СТАНДАРТИЗИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Титрованные растворы могут быть получены разными способами. В зависимости от этого различают растворы стандартные (приготовленные) и стандартизированные (установленные).

Стандартные растворы. Точную навеску вещества переносят в мерную колбу определенной вместимости, растворяют и доводят объем раствора водой до метки. В этом случае титр раствора T равен навеске (m, г), деленной на объем раствора (V, мл):

$$T = m/V.$$

Чтобы перейти к молярной концентрации эквивалента (c), достаточно титр раствора умножить на 1000 и разделить на молярную массу эквивалента растворенного вещества.

Например, если 0,5312 г карбоната натрия Na_2CO_3 растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл, то титр раствора равен

$$T = 0{,}5312/100 = 0{,}005312 \text{ г/мл},$$

а молярная концентрация эквивалента

$$c = 0{,}005312 \cdot 1000/53{,}0 = 0{,}1002.$$

Титрованные растворы, полученные по точной навеске вещества, называют стандартными (или *приготовленными*). Описанным способом приготовляют титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют определенным требованиям. Эти вещества должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении как в твердом виде, так и в растворе, состав их должен строго соответствовать определенной формуле.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют первичными стандартами для установки титра других рабочих растворов. Например, стандартными веществами для установления титра растворов кислот служат тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и карбонат натрия Na_2CO_3. Титры (или нормальные концентрации) растворов щелочей устанавливают по таким исходным стандартным веществам, как кислоты щавелевая $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ или янтарная $H_2C_4H_4O_4$.

Стандартизированные растворы. В качестве титрантов чаще всего используют минеральные кислоты, щелочи, перманганат калия, тиосульфат натрия. Все эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Точные растворы их нельзя готовить по навеске. Так, продажные минеральные кислоты (HCl, H_2SO_4) имеют непостоянный состав, а выделить их в чистом виде невозможно. Едкие щелочи (NaOH, KOH), поглощая оксид углерода(IV) и влагу из воздуха, изменяют состав при хранении и даже при взвешивании. Наконец, концентрация перманганата калия и тиосульфата натрия изменяется уже при растворении, так как они взаимодействуют с примесями воды. Следовательно, содержание их в растворе не может точно соответствовать навеске. Поэтому приблизительные количества таких веществ растворяют в необходимом объеме воды и титруют раствором подходящего стандартного вещества. По затраченным объемам и известной концентрации раствора первичного стандарта вычисляют нормальную концентрацию и титр стандартизируемого.

Так, нормальную концентрацию раствора гидроксида натрия устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты, а нормальную концентрацию хлороводородной кислоты — по раствору тетрабората натрия.

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному стандартному веществу, называют установленными или стандартизированными (растворами вторичных стандартов).

Однако титры растворов устанавливают не только по стандартным веществам. Например, титр хлороводородной кислоты можно найти путем титрования ее раствором гидроксида натрия, если нормальная концентрация последнего установлена по соответствующему стандарт-

ному веществу. Затем, пользуясь этой кислотой, можно установить нормальную концентрацию раствора любой щелочи и других веществ. В сущности любой стандартный раствор дает возможность последовательно установить титры всех необходимых растворов. Этот метод очень удобен, так как при нем не требуется устанавливать титр каждого раствора по исходному веществу. Однако он менее точен, потому что при этом суммируются погрешности, допускаемые в процессе установки отдельных титров. Из этого вытекает, что приготовление исходного титрованного раствора всегда требует особенной тщательности. Ведь точность титра исходного раствора определяет собой точность титров установленных по нему растворов, а следовательно, и точность титриметрического определения. Чтобы уменьшить эти погрешности, *титр раствора устанавливают по возможности в таких же условиях, какие будут при выполнении анализа.* Например, результаты определения могут быть правильными, если неверно калиброванную пипетку использовали как при установке титра раствора, так и при самом анализе. Поэтому для установки титра и выполнения анализа следует пользоваться одной и той же мерной посудой.

Иногда в практике технического и агрохимического анализа титрованные растворы приготовляют из *фиксаналов*, или *стандарт-титров.* Фиксанал — это запаянная стеклянная ампула с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 н. или 0,01 н. раствора. Промышленность выпускает фиксаналы с различными веществами как в виде растворов (серная и хлороводородная кислоты, гидроксиды натрия и калия), так и сухие (перманганат калия, карбонат или оксалат натрия и др.). В каждой стеклянной коробочке с фиксаналами имеется стеклянный боек и стеклянная палочка.

Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки. Для этого в горло колбы вставляют воронку и вкладывают стеклянный боек, о который и разбивается дно ампулы. Затем стеклянной палочкой пробивают отверстие в верхней части ампулы и дают содержимому ее полностью вытечь или высыпаться в колбу. Через образовавшееся отверстие ампулу тщательно ополаскивают водой из промывалки. После этого обмывают воронку, убирают ее и доводят объем раствора в колбе водой до метки.

При правильном хранении титрованные растворы служат несколько месяцев, не изменяя своей концентрации. Особенно тщательной защиты от оксида углерода(IV) воздуха требуют растворы щелочей. Склянки, в которых хранятся титрованные растворы, обычно соединяют с бюреткой при помощи сифона (рис. 26). Это позволяет наполнять бюретку, не загрязняя раствор.

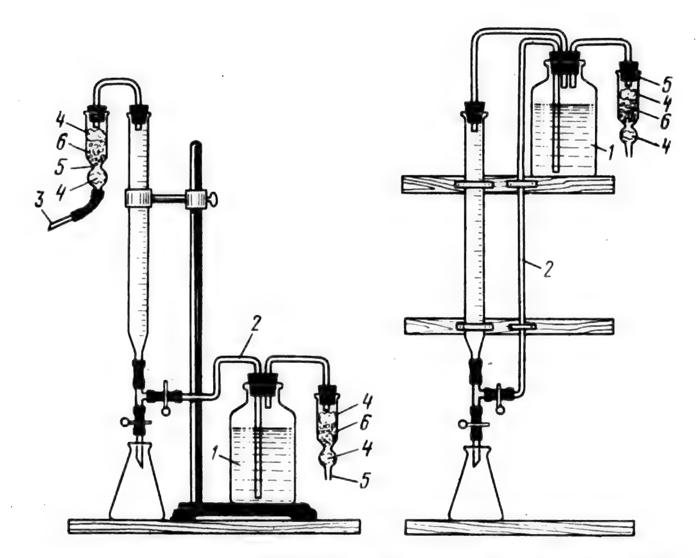


Рис. 26. Два способа соединения бюретки со склянкой, содержащей запасной раствор:

1 – склянка с раствором; *2* – сифон для переливания раствора в бюретку; *3* – трубка для засасывания раствора; *4* – вата; *5* – трубка для натронной извести; *6* – натронная известь

§ 5. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ПОСУДА. ПРОВЕРКА ВМЕСТИМОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ

Из измерительной посуды в титриметрическом анализе наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы, которые используют для точного отмеривания растворов. Рассмотрим основные правила пользования этой посудой.

Бюретки (см. рис. 13) служат для отсчета объема раствора, израсходованного на титрование. Большие деления нанесены на них через каждый миллилитр, а малые — через 0,1 мл. Наиболее употребительны бюретки с резиновым затвором (рис. 27). Для титрования растворами перманганата калия, иода или нитрата серебра, разрушающими резину, используют бюретки со стеклянными кранами.

Прежде чем воспользоваться бюреткой, ее моют, добиваясь, чтобы жидкость стекала со стенок равномерно, не оставляя капель. Затем бюретку 2—3 раза ополаскивают раствором, которым будут титровать.

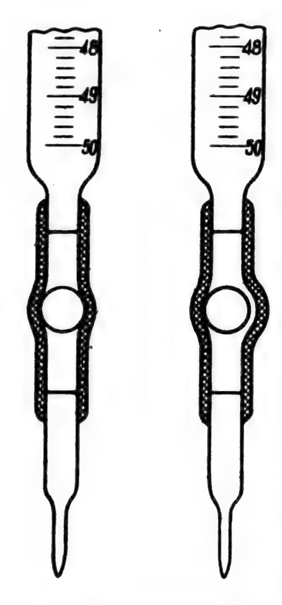


Рис. 27. Резиновый затвор бюретки со стеклянным шариком

С помощью воронки бюретку наполняют раствором выше нулевого деления, заполняют оттянутую трубку, следя, чтобы в ней не оставалось воздуха. После этого обязательно убирают воронку и выпускают лишний раствор, устанавливая нижний мениск его на нулевом делении. Объем раствора, затраченный на титрование, определяют по изменению положения мениска. Отсчеты объема делают с точностью до сотых долей миллилитра.

Выполнение отсчета затрудняется тем, что жидкость в бюретке имеет вогнутый мениск. Поэтому *глаз при отсчете следует держать точно на уровне жидкости*. В противном случае, как показано на рис. 28, отсчет будет сделан неправильно.

Для лучшего выполнения отсчета позади бюретки помещают лист белой бумаги, благодаря чему голубовато-зеленый мениск выступает явственнее, а отсвет его, показанный на рис. 29,*б* пунктирной линией, исчезает вовсе и не мешает выполнению отсчета.

Особенно удобны бюретки, задняя стенка которых снабжена вертикальной цветной (обычно — синей) полосой на белом фоне. Отражаясь в мениске, она дает два сходящихся острия, которые значительно облегчают отсчет объема (рис. 30).

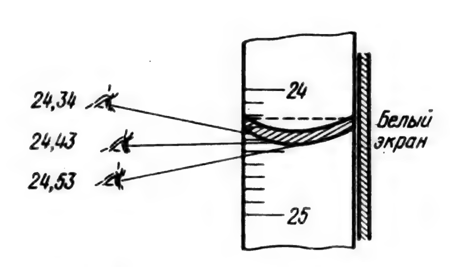


Рис. 28. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаза:

правильный отсчет 24, 43 мл; неправильные отсчеты 24, 34 и 24, 53 мл

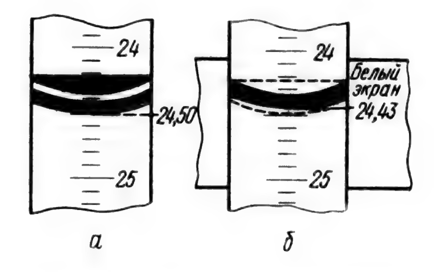


Рис. 29. Мениск раствора, находящегося в бюретке:

а – без экрана; *б* – с белым экраном; правильный отсчет 24, 43 мл

Выполняя титрование, соблюдают следующие правила.

1. Каждое титрование начинают с нулевого деления шкалы, так как

при этом лучше всего компенсируются погрешности калибрования бюретки.

2. Выпускают раствор из бюретки не очень быстро (не быстрее 3—4 капель в секунду). Иначе он не будет вовремя стекать со стенок и отсчет окажется неверным.

3. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать вместимости одной бюретки. Вторичное наполнение ее раствором и повторный отсчет объема сильно снижают точность определения.

Рекомендуется расходовать на титрование примерно 20—30 мл раствора. Объемы, меньшие 10 мл, измеряются с малой точностью, а ошибка хотя бы в ±0,02 мл составляет уже

$$0{,}02\cdot 100/10 = 0{,}2\%.$$

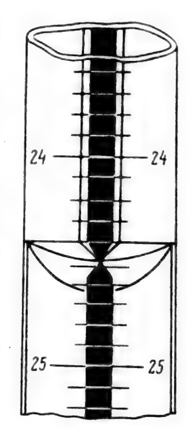


Рис. 30. Отсчет по бюретке с цветной полосой:

правильный отсчет 24, 34 мл

После использования бюретки ее тщательно моют, наполняют водой и закрывают чистой пробиркой для предотвращения попадания пыли.

Пипетками отмеривают и переносят определенные объемы жидкости из одного сосуда в другой. Обыкновенная пипетка имеет вид стеклянной трубки с цилиндрическим расширением посередине. Иногда применяют также измерительные пипетки, которые, подобно бюреткам, снабжены градуировкой (см. рис. 12,*г*).

Перед употреблением пипетку моют обычным способом, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Иначе оставшаяся в пипетке вода разбавит отмериваемый для титрования раствор и концентрация его изменится. Наполняют пипетку, засасывая в нее раствор, как описано (гл. XV, § 4).

Опоражнивают пипетку всегда одним и тем же способом: наполненную пипетку переносят в колбу для титрования и, держа почти вертикально, прислоняют к стенке (рис. 31). Открыв верхнее отверстие, дают раствору стечь, ждут еще примерно 15 с и вынимают пипетку.

Не следует выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из пипетки. При калибровании пипетки метку наносят с учетом того, что при свободном истечении жидкости немного ее остается на стенках.

Время истечения жидкости из пипетки не должно быть слишком малым. У хороших пипеток вместимостью 25—50 мл диаметр нижнего отверстия таков, что обеспечивает вытекание жидкости не менее чем на 30 с.

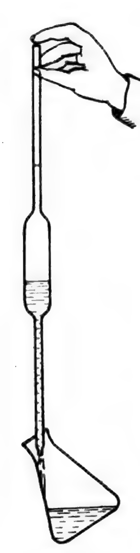


Рис. 31. Выливание раствора из пипетки

В мерных колбах (см. рис. 11) приготовляют титрованные или анализируемые растворы. Обычно навеску вещества количественно переносят в мерную колбу, растворяют и разбавляют водой до определенного объема, ограниченного круговой меткой (чертой) на горлышке. Чаще других употребляют колбы вместимостью 100, 250, 500 и 1000 мл.

Перед употреблением колба должна быть пропарена и вымыта. Наполняют ее сначала через стеклянную воронку, а в конце воронку убирают и осторожно, по каплям прибавляют из пипетки воду, пока нижний край мениска жидкости не коснется черты. Если по ошибке уровень жидкости поднимется выше черты, то нужно начать работу снова.

Мерные цилиндры и мензурки используют только для приблизительного отмеривания растворов, так как большой диаметр их снижает точность отсчета. Например, если для пипеток ошибка в определении объема не превышает 0,02—0,03 мл, то для мерных цилиндров она достигает 0,2—0,3 мл.

Проверка вместимости мерной посуды. Калибрование мерной посуды производится на заводе. Разумеется, при этом допускается некоторая ошибка, максимальная величина которой предусмотрена техническими условиями. Например, погрешность калибровки пипетки вместимостью 10 мл может составлять ±0,02 мл. Это значит, что действительная вместимость пипетки колеблется от 9,98 до 10,02 мл. Использование пипеток с такой погрешностью калибровки дает ошибку определения около 0,2%.

Чтобы избежать ошибок при измерении объемов жидкостей, нужно проверять вместимость мерной посуды. Вместимость сосуда проверяют взвешиванием вмещаемой им воды. Известно, что при 4°C и взвешивании в пустоте 1 мл воды имеет массу ровно 1 г. Однако воду приходится взвешивать не при 4°C, а при комнатной температуре и не в пустоте, а на воздухе. Поэтому, строго говоря, в результате взвешивания следует внести поправки на изменение плотности воды и вместимости сосуда при разных температурах, а также на потерю массы тела в воздухе. Но обычно учитывают только изменение плотности воды, имеющее наибольшее значение.

Проверяя вместимость *мерной колбы*, ее тщательно моют, высушивают и взвешивают на технохимических весах с точностью до 0,01 г. Наполняют колбу дистиллированной водой точно до метки, снова взвешивают на тех же весах и по разности находят массу воды в колбе. Затем измеряют температуру воды и, пользуясь таблицей ее

плотности (см. приложение VI), вычисляют истинную вместимость колбы. Например: масса воды в мерной колбе вместимостью 250 мл составила 250,06 г; вода имела температуру 18°С, при которой плотность ее равна 0,99756 г/см³. Тогда истинная вместимость составляет 250,06:0,99756 = 250,76 мл.

Вместимость бюретки проверяют следующим образом. Тщательно вымытую бюретку наполняют до нулевого деления водой, температура которой предварительно измерена. Берут бюкс и взвешивают его (с точностью до 0,001 г) сначала пустой, а затем после каждых 5 мл воды, прилитых в него из бюретки. Массу каждых 5 мл воды делят на ее плотность при данной температуре и таким образом вычисляют истинную вместимость определенной части бюретки. В табл. 14 приводятся примерные результаты проверки бюретки вместимостью 25 мл (масса пустого бюкса 34,802 г, температура воды 18°С, плотность воды при этой температуре 0,99756 г/см³). Разумеется, воду взвешивают в закрытом бюксе.

Таблица 14. **Проверка вместимости бюретки**

Налито в бюкс воды из бюретки V, мл	Масса бюкса с водой m, г	Масса прилитого объема воды ($m - 34,802$), г	Истинный объем данной части бюретки $V_1 = \frac{m - 34,802}{0,99756}$, мл	Поправка для данной части бюретки $\Delta V = V_1 - V_2$, мл
0	34,802	-	-	-
5	39,814	5,012	5,03	+0,03
10	44,744	9,942	9,97	−0,03
15	49,792	14,990	15,02	+0,02
20	54,706	19,904	19,95	−0,05
25	59,700	24,898	24,95	−0,05

Чтобы проверить вместимость пипетки, наполняют ее водой до черты, выливают воду в бюкс, предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г, снова взвешивают бюкс и вычисляют поправку так же, как при проверке вместимости мерной колбы. Например, оказалось, что пипетка вместимостью 25 мл вмещает 24,920 г воды, имеет температуру 17°С и плотность 0,99774 г/см³. Следовательно, истинная вместимость пипетки равна 24,920:0,99774 = 24,98 мл.

§ 6. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Расчеты, связанные с приготовлением растворов, а также с переходом от одних способов выражения концентрации к другим, рассматри-

вались в курсе неорганической химии. Поэтому остановимся более подробно только на вычислениях, непосредственно относящихся к титриметрическому анализу.

В основе этих вычислений лежит описанный выше (см. § 1) принцип. *Вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах.* Так, на титрование до точки эквивалентности всегда расходуется одинаковое число эквивалентных масс кислоты и основания. Следовательно, при одинаковой нормальной концентрации растворов реагирующих веществ реакции идут между их равными объемами. Например, на титрование 10 мл 0,1 н. раствора всякой кислоты расходуется такой же объем 0,1 н. раствора любой щелочи. Поэтому использование нормальных растворов создает большие удобства.

Вычисление концентрации стандартных растворов. Выше было показано, что титр стандартных растворов вычисляют делением навески исходного вещества на объем полученного раствора (гл. XVII, § 4).

Вычисление концентрации стандартизированных расходов. Готовят определенный объем раствора с приблизительной нормальной концентрацией. Затем стандартизируют его, т.е. устанавливают точную нормальную концентрацию по результатам титрования.

Пример. Необходимо приготовить приблизительно 0,1 н. раствор H_2SO_4 объемом 500 мл из кислоты пл. 1,84 г/см^3 (при 20°C) и установить точную нормальную концентрацию по раствору NaOH.

Решение. При полной нейтрализации серной кислоты молярная масса эквивалента равна 98,04:2 = 49,02 г/моль. Поэтому массу чистой H_2SO_4, необходимую для приготовления 0,5 л приблизительно 0,1 н. раствора, можно вычислить следующим образом:

$$m\,(H_2SO_4) = 49{,}02 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}5 = 2{,}45 \text{ г.}$$

Из приложения VII видно, что в серной кислоте (пл. 1,84 г/см^3) массовая доля H_2SO_4 96,0%. Легко вычислить, в какой массе этой кислоты содержатся 2,45 г чистой H_2SO_4:

100 г 96%-ной кислоты содержит 96 г H_2SO_4
x » » » » 2,45 » H_2SO_4

$$x = 100 \cdot 2{,}45/96 = 2{,}55 \text{ г.}$$

Но серную кислоту не взвешивают, а отмеривают по объему. Чтобы перейти от массы к объему кислоты, пользуются формулой

$$V = m/\rho = 2{,}55/1{,}84 = 1{,}39 \text{ мл.}$$

Таким образом, для приготовления 500 мл ~ 0,1 н. раствора серной кислоты нужно отмерить мерным цилиндром (или градуированной пробиркой) 1,39 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3), растворить и довести водой объем до 500 мл.

Действительную нормальную концентрацию этого раствора еще нужно установить по исходному веществу Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или по точному раствору гидроксида натрия титрованием.

Допустим, что нормальную концентрацию серной кислоты устанавливали по титрованному раствору щелочи. При этом на 10,00 мл 0,1234 н. раствора гидроксида натрия израсходовали в среднем 11,25 мл кислоты. Тогда можно написать:

$$c\,(H_2SO_4)\;V\,(H_2SO_4) = c\,(NaOH)\;V\,(NaOH)\quad \text{или}$$
$$c\,(H_2SO_4)\;11{,}25 = 0{,}1234 \cdot 10{,}00;\; c\,(H_2SO_4) = 0{,}1234 \cdot 10{,}00/11{,}25 = 0{,}1097.$$

Вычисление результатов титриметрических определений. Результаты анализа вычисляют различными способами.

1. В ы ч и с л е н и е р е з у л ь т а т о в п р и в ы р а ж е н и и к о н ц е н т р а ц и и р а с т в о р а ч е р е з т и т р п о о п р е д е л я е м о м у в е щ е с т в у. Заводские и агрохимические лаборатории используют этот способ при массовых определениях одного и того же элемента в большом количестве проб. Вычислив однажды титр рабочего раствора по определяемому веществу, находят затем количество этого вещества простым умножением титра на затраченный объем раствора.

Например, $T\,(AgNO_3/Cl^-)$ показывает, сколько граммов Cl^- осаждается 1 мл раствора нитрата серебра. Допустим, что нормальная концентрация раствора $AgNO_3$ равна 0,1100. Тогда 1 мл его содержит 0,1100:1000 молярных масс эквивалентов $AgNO_3$ и взаимодействует с таким же числом молярных масс эквивалента Cl^-. Зная, что молярная масса эквивалента Cl^- равна 35,46 г/моль, вычисляют титр нитрата серебра по хлору:

$$T\,(AgNO_3/Cl^-) = 0{,}1100 \cdot 35{,}46/1000 = 0{,}003901 \text{ г/мл}.$$

Если на титрование израсходовано, например, 15,00 мл раствора нитрата серебра, то титруемый раствор содержит хлора:

$$m\,(Cl^-) = T\,(AgNO_3/Cl^-)\;V\,(AgNO_3) = 0{,}003901 \cdot 15{,}00 = 0{,}05851 \text{ г}.$$

В учебных и научных лабораториях результаты определений обычно вычисляют, исходя из нормальной концентрации раствора. Ход

вычислений зависит от того, выполняют титрование *методом пипетирования* или *методом отдельных навесок*.

Метод пипетирования состоит в том, что навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, доводят объем водой до метки и берут для титрования определенные ("аликвотные") порции раствора пипеткой.

По методу отдельных навесок каждую навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объеме воды и титруют весь полученный раствор.

2. Вычисление результатов при титровании по методу пипетирования. При этом используют приведенное выше уравнение $c_1 V_1 = c_2 V_2$.

Пример. В мерную колбу вместимостью 100 мл перенесли 0,6504 г продажной щавелевой кислоты, растворили и довели объем раствора водой до метки. Пипеткой брали по 10,00 мл полученного раствора и титровали 0,1026 н. раствором гидроксида натрия, расход которого в среднем составил 9,85 мл. Определите массовую долю (%) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в продажной щавелевой кислоте.

Решение. Вычисляют нормальную концентрацию раствора щавелевой кислоты:

$$c\,(H_2C_2O_4)\ 10{,}00 = 0{,}1026 \cdot 9{,}85;\ c\,(H_2C_2O_4) = 0{,}1026 \cdot 9{,}85/10{,}00 = 0{,}1011.$$

Затем находят массу $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 0,1 л раствора. При этом исходят из того, что щавелевая кислота превращается в $Na_2C_2O_4$, следовательно, молярная масса эквивалента ее равна $^1/_2$ молярной массы, т.е. 126,06:2 = 63,03 г/моль. Поэтому

$$m = 0{,}1011 \cdot 63{,}03 \cdot 0{,}1 = 0{,}6372 \text{ г.}$$

Следовательно, массова доля (%) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ равна:

$$\omega\,(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{m\ (H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{m\,(\text{навески})},$$

$$\omega\,(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0{,}6372/0{,}6504 = 0{,}9797, \quad \text{или} \quad 97{,}97\%.$$

3. Вычисление результатов при титровании методом отдельных навесок. В этом случае уравнение $c_1 V_1 = c_2 V_2$ не может быть использовано, так как навеску анализируемого вещества растворяют в произвольном объеме воды. Вычисляют результат, исходя из того, что при титровании вещества взаимодействуют эквивалентными количествами.

Пример. Какова массовая доля (%) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в образце щавелевой кислоты, если на титрование 0,1500 г его пошло 25,60 мл 0,09002 н. раствора NaOH?

Решение. Вычисляют, сколько молярных масс эквивалента NaOH содержалось в 25,60 мл раствора и участвовало в реакции:

1000 мл раствора NaOH содержит 0,09002 молярных масс эквивалента NaOH
25,60 » » NaOH » x » » » NaOH
$x = 25{,}60 \cdot 0{,}09002/1000 = 0{,}002305$ молярных масс эквивалента NaOH.

Но при титровании 1 эквивалент вещества взаимодействует с 1 эквивалентом другого. А это означает, что в реакции участвовало также 0,002305 молярных масс эквивалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна 63,03 г/моль. Следовательно, анализируемый раствор содержит $0{,}002305 \cdot 63{,}03 = 0{,}1453$ г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

В массовых долях (%) это составляет:

$$\omega\,(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = m\,(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)/m\,(\text{образца}),$$
$$\omega\,(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1{,}1453 \text{ г}/0{,}1500 \text{ г} = 0{,}9686\ (96{,}86\%).$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем отличия титриметрического анализа от гравиметрического?

2. Что такое точка эквивалентности, как ее определяют?

3. Перечислите методы титриметрического анализа.

4. Чему равны молярные массы эквивалентов H_2SO_4, H_2SO_3, $Mg(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ в реакциях полной нейтрализации и в реакциях неполной нейтрализации?

5. Что такое титр раствора? Какова масса HNO_3, содержащаяся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,006300 г/мл?

Ответ: 3,15 г.

6. Титр раствора HCl равен 0,003592 г/мл. Вычислите его нормальную концентрацию.

Ответ: 0,09858 н.

7. Имеется 0,1205 н. раствор H_2SO_4. Определите его титр.

Ответ: 0,00590 г/мл.

8. На титрование 20,00 мл раствора HNO_3 затрачено 15,00 мл 0,1200 н. раствора NaOH. Вычислите нормальную концентрацию, титр и массу HNO_3 в 250 мл раствора.

Ответ: 0,09000 н.; $T = 0{,}005672$ г/мл; $m = 1{,}418$ г.

9. Какой объем 0,1500 н. раствора NaOH пойдет на титрование: а) 21,00 мл 0,1133 н. раствора HCl; б) 21,00 мл раствора HCl с титром 0,003810?

Ответ: а) 15,85 мл; б) 14,63 мл.

10. Какова нормальная концентрация раствора $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, полученного растворением 1,7334 г ее в мерной колбе вместимостью 250 мл?

Ответ: 0,1100 н.

11. Что такое стандартные и стандартизированные растворы? Каковы требования, предъявляемые к исходным стандартным веществам для установки нормальной концентрации растворов?

12. Почему, устанавливая титр раствора, пользуются той же мерной посудой, что и при выполнении самого определения?

13. Как выполняют определения методом пипетирования и методом отдельных навесок?

14. Какую массовую долю (%) карбоната натрия Na_2CO_3 содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию навески ее в 0,2648 г израсходовано 24,45 мл 0,1970 н. HCl?

Ответ: 96,50%.

15. Какой смысл заключен в выражениях $T(HCl/Na_2CO_3)$ и $T(Na_2CO_3/HCl)$? В граммах каких веществ выражен каждый из этих титров?

ГЛАВА XVIII

МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

§ 1. СУЩНОСТЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

В основе кислотно-основного титрования лежит соединение ионов H_3O^+ и гидроксид-ионов OH^- с образованием малодиссоциирующих молекул воды (гл. XVII, § 3). Этим методом, пользуясь титрованными растворами щелочей, определяют количество или концентрацию кислот (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$). С помощью растворов кислот находят концентрацию оснований (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). Метод пригоден также для определения протолитически кислых и щелочных солей (Na_2CO_3, NH_4Cl и т.п.).

Поскольку реакция нейтрализации не сопровождается каким-нибудь внешним эффектом, например изменением окраски раствора, точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов. Но обычно индикаторы изменяют окраску не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее. Иначе говоря, конечная точка титрования не всегда совпадает с точкой эквивалентности, она только более или менее соответствует точке эквивалентности. Поэтому даже при правильном выборе индикатора допускается погрешность, называемая *индикаторной ошибкой титрования*. Неправильный выбор инди-

катора может исказить результаты анализа. Рассмотрим теорию индикаторов и правила их выбора при различных случаях титрования.

§ 2. ИНДИКАТОРЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Индикаторы — это слабые органические кислоты (или слабые основания), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску. Поэтому они носят общее название *кислотно-основных индикаторов.*

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют *основными индикаторами* и обозначают через IndOH, где Ind^+ — катион индикатора. Такие индикаторы диссоциируют по схеме:

$$\underset{\text{акцептор протона}}{IndOH} + H^+ \rightleftharpoons Ind^+ + H_2O$$

Индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, называют *кислотными индикаторами* и обозначают через HInd. Молекула такого индикатора играет роль донора протона, т.е. дает при диссоциации катион H^+ и анион Ind^-.

В табл. 15 указана окраска недиссоциированных молекул и анионов некоторых индикаторов.

Таблица 15. **Окраска некоторых индикаторов**

Индикатор	Окраска недиссоциированных молекул	Окраска анионов
Метиловый оранжевый	Красная	Желтая
Метиловый красный	»	»
Лакмус	»	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая
Тимолфталеин	»	Синяя
Бромтимоловый синий	Желтая	»

Если упрощенно обозначить молекулы фенолфталеина через HInd, а анионы его — через Ind^-, то уравнение диссоциации будет иметь вид

$$\underset{\text{бесцветна}}{HInd} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{малиновый}}{Ind^-}$$

Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить немного щелочи, как введенные ионы OH^- станут связывать протоны с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равно-

весие диссоциации индикатора сместится вправо и накопление анионов Ind^- вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.

Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то повышение концентрации протонов будет подавлять диссоциацию молекул индикатора. Равновесие сместится влево и раствор обесцветится. Аналогичным образом объясняют поведение лакмуса, молекулы которого окрашены в красный цвет, а анионы — в синий; нейтральные растворы лакмуса имеют промежуточную фиолетовую окраску. Это подтверждает, что цвет водного раствора индикатора зависит от соотношения между его молекулярной и ионной формами.

Таким образом, окраска молекул индикаторов, обладающих кислотными свойствами, проявляется в кислой среде, а окраска аниона — в щелочной.

Приведенные рассуждения являются, однако, несколько упрощенными. Согласно *ионно-хромофорной теории* молекулы кислотно-основных индикаторов содержат так называемые *хромофоры* (носители цветности), т.е. особые группы атомов с сопряженными двойными связями и неподеленными парами электронов:

$$=C=O,\quad -N=O,\quad -N=N-,$$ или

Последняя группировка атомов называется *хиноидной*. При изменении pH раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппировываться. Перемена окраски у индикаторов — результат изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов это связано с появлением или исчезновением хромофоров. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

Типичный о д н о ц в е т н ы й индикатор — фенолфталеин. При pH < 8 молекулы его не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. Однако при действии щелочи на фенолфталеин (pH 8—10) образуется анион, который включает хиноидную группировку и окрашен в малиновый цвет:

OH, OH, C, O = C — O $\underset{2H^+}{\overset{2OH^-}{\rightleftarrows}}$ $[\ldots O^-,\ C,\ =O,\ O = C — O^-\ ]^{2-}$ $+\ 2H_2O$

Дальнейшее увеличение pH (до 13—14) вызывает новую перегруппировку, в результате чего получается соль, лишенная хиноидной группировки и поэтому бесцветная:

$$C_6H_4(COONa)-C(OH)(C_6H_4ONa)_2$$

Вследствие этого фенолфталеин обесцвечивается при действии большого избытка щелочи, например гидроксида натрия.

Типичным двухцветным индикатором можно считать метиловый оранжевый:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-SO_3Na$$

В водном растворе он оранжевый, при pH < 3,1 приобретает красную, а при pH > 4,4 — желтую окраску. Объясняется это тем, что азот азогруппы индикатора обладает свойством присоединять катион H^+ кислоты и превращаться в ион красного цвета.

Таким образом, при действии кислот наблюдается переход желтой окраски индикатора в красную. Но при действии оснований происходит обратное превращение:

$$(CH_3)_2\overset{+}{N}{=}C_6H_4{=}N-N(H)-C_6H_4-SO_3^- \xrightleftharpoons[H^+]{OH^-}$$

красный

$$\rightleftharpoons \left[(CH_3)_2N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-SO_3\right]^- + H_2O$$

желтый

Иначе говоря, кислотно-основные индикаторы могут существовать в двух взаимно переходящих (таутомерных) формах, имеющих различ-

ную окраску. Переход из одной формы индикатора в другую происходит под действием ионов H^+ и OH^-, поскольку одна из форм индикатора является слабой органической кислотой или слабым основанием. На окраску индикаторов влияет также присутствие в соединениях других группировок, называемых *ауксохромами*. К последним относятся группы $-OH$, $-NH_2$ и их производные, содержащие те или иные радикалы, например группы $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$ и т.п. В противоположность хромофорам, ауксохромы сами не сообщают окраску индикаторам, но обладают свойством усиливать действие хромофоров, повышать интенсивность вызываемой ими окраски. Подробнее этот вопрос рассматривается в курсе органической химии с учетом квантово-механических представлений.

В растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с внутримолекулярными перегруппировками одних форм индикаторов в другие, отличающиеся по своему строению. Таким образом, изменение цвета индикатора в результате присоединения ионов водорода при действии кислот или отнятия ионов H^+ при действии оснований сопряжено со смещением ионных равновесий индикатора, связанных с изменением его структуры.

Свойство молекул различных индикаторов диссоциировать в нейтральной среде характеризуют константами диссоциации. Например, у метилового оранжевого $K = 10^{-4}$, у лакмуса $K = 10^{-8}$, а у фенолфталеина $K \approx 10^{-9}$. Следовательно, фенолфталеин является наиболее слабой органической кислотой из этих индикаторов.

Прибавление к любому раствору кислоты или щелочи влечет за собой изменение концентрации ионов H^+ в нем, а следовательно, и pH. Перемена окраски у индикаторов также связана с изменением pH раствора. Однако каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений pH. Так, если к раствору кислоты прибавить несколько капель фенолфталеина и постепенно нейтрализовать кислоту щелочью, то концентрация ионов H^+ станет постепенно уменьшаться, а pH раствора расти. Но индикатор останется бесцветным, как и до прибавления щелочи. Даже когда вся кислота будет нейтрализована и pH станет несколько больше 7, окраска раствора еще не изменится. Малиновое окрашивание фенолфталеина появится лишь при pH 9. По мере дальнейшего прибавления щелочи интенсивность окраски раствора будет увеличиваться, но только до pH 10. После этого окраска индикатора перестанет изменяться (рис. 32). Таким образом, интенсивность окраски фенолфталеина меняется в интервале pH от 8 до 10.

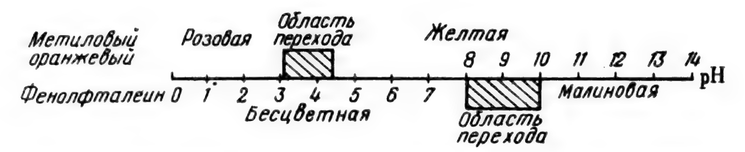


Рис. 32. Окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях pH

Интервал значений pH, *в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, называют областью перехода.*

Область перехода метилового оранжевого (рис. 32) простирается от pH 4,4 до 3,1. Внутри этого интервала окраска индикатора переходит из желтой в розовую. При pH $>$ 4,4 он сохраняет желтую окраску, а при pH $<$ 3,1 — розовую.

Чем больше константа диссоциации индикатора, тем легче молекулы его распадаются на ионы и тем меньше значение pH, при котором индикатор изменяет свою окраску. Например, константа диссоциации метилового оранжевого ($K \approx 10^{-4}$) гораздо больше, чем фенолфталеина ($K \approx 10^{-9}$). Поэтому область перехода метилового оранжевого лежит при более низких значениях pH раствора.

В ходе титрования раствор приливают до отчетливого изменения окраски индикатора. Окраске индикатора, при которой заканчивают титрование, отвечает определенное значение pH, лежащее внутри области перехода. *Значение* pH, *до которого титруют раствор с данным индикатором, называют показателем титрования этого индикатора.*

Важнейшие индикаторы метода нейтрализации имеют следующие области перехода и показатели титрования:

	Область перехода pH	Показатель титрования pT
Тропеолин	1,4–3,2	2,0
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	4,0
Метиловый красный	4,4–6,2	5,5
Лакмус	5,0–8,0	7,0
Фенолфталеин	8,0–10,0	9,0
Бромтимоловый синий	8,0–9,6	8,0
Тимолфталеин	9,4–10,6	10,0

Следовательно, титрование с фенолфталеином заканчивают, когда раствор имеет щелочную реакцию, с метиловым оранжевым и метиловым красным — при кислой среде раствора и только с лакмусом — в нейтральной среде. Таким образом, титрование с различными индикаторами прекращают при разных значениях pH, обычно не совпадающих с нейтральной точкой (с лакмусом титруют редко).

В практике агрохимического и технического анализа нередко применяют так называемые универсальные индикаторы (гл. I, § 9).

Цветные индикаторы очень удобны и в большинстве случаев дают при титровании вполне удовлетворительные результаты. Иногда применение их оказывается затруднительным или вовсе невозможным. Это относится, например, к титрованию мутных, окрашенных или очень разбавленных растворов кислот и оснований. Кроме того, для некоторых реакций еще не найдены подходящие цветные индикаторы. Поэтому для нахождения точки эквивалентности при титриметрических определениях часто используют физико-химические методы. В ходе титрования наблюдают не изменение окраски индикатора, а изменение некоторых электрохимичеких показателей титруемого раствора: электрической проводимости (кондуктометрическое титрование), окислительно-восстановительного потенциала (потенциометрическое титрование), силы тока (амперометрическое титрование) и т.д. Преимущество определения точки эквивалентности с помощью физико-химических методов состоит в том, что вместо визуального наблюдения за изменением окраски индикатора используют специальные приборы, дающие объективные показания.

Потенциометрическое титрование. Изменение концентрации иона непременно сопровождается изменением потенциала на индикаторном электроде, погруженном в титруемый раствор. При этом около точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, который фиксируется при помощи потенциометра (см. гл. XXXI).

Кондуктометрическое титрование основано на том, что за ходом реакции следят по электрической проводимости титруемой среды между двумя инертными (например, платиновыми) электродами, вычерчивают кривую зависимости электрической проводимости от объема прибавленного титранта. При титровании определяемого вещества раствором реактива получаются малодиссоциирующие или малорастворимые соединения, вследствие чего электрическая проводимость титруемого раствора заметно понижается. При этом минимум электрической проводимости на кривой наблюдается в конце титрования и соответствует точке эквивалентности. Добавление же небольшого избытка реактива вызывает при титровании сильных электролитов новое увеличение электрической проводимости, которое и считают признаком

конечной точки титрования. Этот метод, позволяющий определить точку эквивалентности по резкому увеличению электрической проводимости анализируемого раствора, называют кондуктометрическим титрованием. Его используют в количественном анализе при работе по методу нейтрализации. Например, при титровании гидроксида калия хлороводородной кислотой

$$K^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow K^+ + Cl^- + H_2O$$

концентрация щелочи в растворе постепенно уменьшается. Поскольку электрическая проводимость раствора хлорида калия гораздо ниже электрической проводимости раствора гидроксида калия и хлороводородной кислоты, по мере нейтрализации будет наблюдаться уменьшение электрической проводимости. В точке эквивалентности титрования она будет наименьшей, а при добавлении избытка кислоты снова увеличится. Это и позволяет определить конечную точку титрования.

Амперометрическое титрование отличается тем, что за ходом реакции следят с помощью ртутного капающего, вращающегося платинового или другого микроэлектрода, играющего роль индикаторного электрода и находящегося в паре с подходящим электродом сравнения.

Обычно анализируемый раствор наливают в ячейку полярографа, снабженного капельным ртутным микроэлектродом и электродом сравнения: устанавливают напряжение между электродами, требуемое для выделения на катоде того или иного металла, после чего анализируемый раствор титруют реактивом. В ходе титрования отмечают микроамперметром изменение диффузного тока по мере прибавления реактива. Строят кривую амперометрического титрования, откладывая по оси ординат показания микроамперметра, а по оси абсцисс — объем стандартного раствора реактива в миллилитрах. По кривой амперометрического титрования находят точку эквивалентности, которой соответствует минимальный ток.

Содержание определяемого вещества вычисляют по объему стандартного раствора реактива, израсходованному на титрование до точки эквивалентности. Амперометрическое титрование используют для определения хроматов, фосфатов, сульфатов и других анионов в водных растворах. Метод более точен, чем обычное титрование, применим для исследования мутных и окрашенных растворов.

Кулонометрическое титрование — это прием титрования, основанный на измерении количества электричества, затраченного на выполнение электродной реакции. При этом титрующий агент (например, кислотно-основного типа) не прибавляется в виде стандартного раствора, как обычно, а образуется в результате электродной реакции.

Электролиз при кулонометрическом титровании проводят при постоянной величине тока. Объем раствора или массу выделившегося вещества не измеряют, а находят затраченное на электролиз количество электричества по времени, измеренному секундомером. Например, при электролизе раствора комплексоната ртути (на ртутном катоде) ртуть восстанавливается до металлической, а получающийся комплексон III можно титровать раствором катионов кальция, цинка, меди(II) и др.

§ 3. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

Если к хлороводородной кислоте прибавлять гидроксид натрия до точки эквивалентности, то получающийся раствор хлорида натрия станет действительно нейтральным, т.е. pH его будет равен 7. Однако совпадение точек эквивалентности и нейтральности наблюдается при титровании не всегда. Гораздо чаще в результате нейтрализации образуются продукты, подвергающиеся протолизу. Растворы их имеют кислую или щелочную реакцию. Очевидно, что в таких случаях титрование приходится заканчивать не при pH 7, а при других значениях pH, соответствующих реакции раствора образовавшегося продукта. Титрование до различных величин pH, зависящих от природы реагирующих кислот и оснований, усложняет задачу аналитика. Однако она может быть успешно решена благодаря тому, что индикаторы имеют разные показатели титрования. Рассмотрим типичные случаи титрования и выясним общее правило выбора индикаторов.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. Прежде всего проследим, как изменяется pH при титровании 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия.

Допустим, что для титрования взяли 20 мл 0,1 н. HCl[1]. Поскольку каждый моль HCl дает при диссоциации моль ионов H^+, общая концентрация водородных ионов в 1 л исходной 0,1 н. кислоты составляет 0,1 или 10^{-1} моль. Следовательно, pH этого раствора, представляющий собой $-\lg[H^+]$, равен 1.

Когда 90% кислоты будет оттитровано, ионов H^+ остается 0,1 от первоначального количества, т.е. 0,01 или 10^{-2} моль в 1 л, а pH раствора станет равен 2. При нейтрализации 99% кислоты pH 3; при нейтрализации 99,9% кислоты pH 4 и т.д. В момент полной нейтрализации кислоты щелочью титруемый раствор содержит хлорид натрия и имеет

[1] Для простоты рассуждений дальнейшее увеличение объема раствора и коэффициенты активности учитывать не будем.

pH 7. Прибавление избытка NaOH ведет к увеличению pH раствора, как это показано в табл. 16.

Таблица 16. **Изменение pH раствора при титровании сильной кислоты сильным основанием**

Прибавлено NaOH		Осталось HCl		$[H^+]$, моль/л	pH
%	мл	%	моль/л		
0	0	100	0,1	10^{-1}	1
90	18	10	0,01	10^{-2}	2
99	19,8	1,0	0,001	10^{-3}	3
99,9	19,98	0,1	0,0001	10^{-4}	4
100,0	20,0	0	0	10^{-7}	7
Избыток NaOH					
100,1	20,02	0	0	10^{-10}	10
101	20,2	0	0	10^{-11}	11
110	22	0	0	10^{-12}	12
200	40	0	0	10^{-13}	13

Результаты этих вычислений изображают графически. На оси абсцисс откладывают избыток кислоты или основания в разные моменты титрования, а на оси ординат — соответствующие значения pH раствора. Получающийся график называют *кривой титрования*.

Кривая титрования 0,1 н. хлороводородной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия показана на рис. 33. На графике видно, что в конце титрования сильной кислоты сильным основанием происходит резкий скачок в изменении pH раствора. За время нейтрализации 99,9% кислоты pH постепенно растет от 1 до 4, т.е. всего на три единицы. Зато при переходе от 0,1% избытка HCl к 0,1% избытка NaOH pH раствора резко увеличивается с 4 до 10. А это означает, что добавление одной капли щелочи в конце титрования понижает концентрацию ионов H^+ с 10^{-4} до 10^{-10} моль в литре, или в миллион раз (при повышении температуры и понижении нормальной концентрации растворов величина скачка pH на кривой несколько уменьшается).

В результате резкого изменения pH раствора от последней капли щелочи происходит и резкое изменение окраски индикатора. При отсутствии скачка pH на кривой окраска индикатора изменялась бы постепенно и определить конечную точку титрования было бы невозможно.

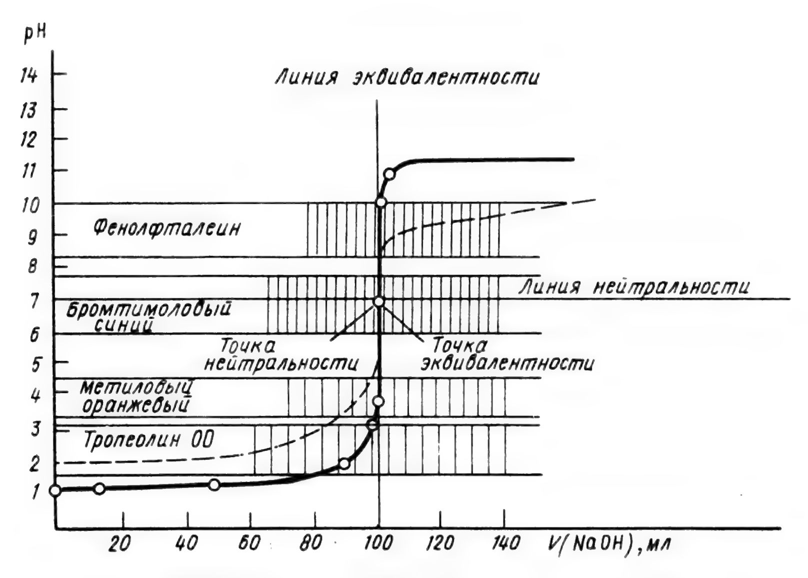


Рис. 33. Титрование сильной кислоты сильным основанием

При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (pH 7).

Зная особенности кривой титрования, выбирают подходящий индикатор. *Для каждого случая титрования пригодны только те индикаторы, показатели титрования которых совпадают с пределами скачка* pH *на кривой.*

У фенолфталеина показатель титрования равен 9 ($pT = 9$). Очевидно, применяя этот индикатор, титрование заканчивают не в точке эквивалентности, а при некотором избытке щелочи, однако он ничтожно мал. Ведь уже при избытке гидроксида натрия в 0,1% pH раствора увеличивается до 10. Следовательно, с фенолфталеином раствор перетитровывают лишь на доли капли щелочи, чем вполне можно пренебречь.

У метилового оранжевого показатель титрования равен 4 ($pT = 4$), а у метилового красного $pT = 5{,}5$. Оба показателя совпадают с интервалом скачка pH на кривой.

Для растворов с концентрацией не ниже 0,1 н. можно сделать следующий вывод: *при титровании сильной кислоты сильным основанием пригоден любой из важнейших индикаторов метода нейтрализации (фенолфталеин, метиловый оранжевый и метиловый красный).* Пригодны также бромтимоловый синий ($pT = 8$) и тимолфталеин ($pT = 10$)

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Кривую титрования слабой кислоты сильным основанием рассчитывают несколько иначе, так как при этом концентрацию ионов H^+ уже нельзя приравнивать к общей концентрации кислоты. Ее приходится вычислять с учетом константы диссоциации кислоты. Не вдаваясь в подробности вычислений, приводим на рис. 34 кривую титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Интервал скачка pH на ней значительно у́же, чем в первом случае. Он простирается от pH 7,8 (при избытке кислоты в 0,1%) до pH 10 (при избытке щелочи в 0,1%).

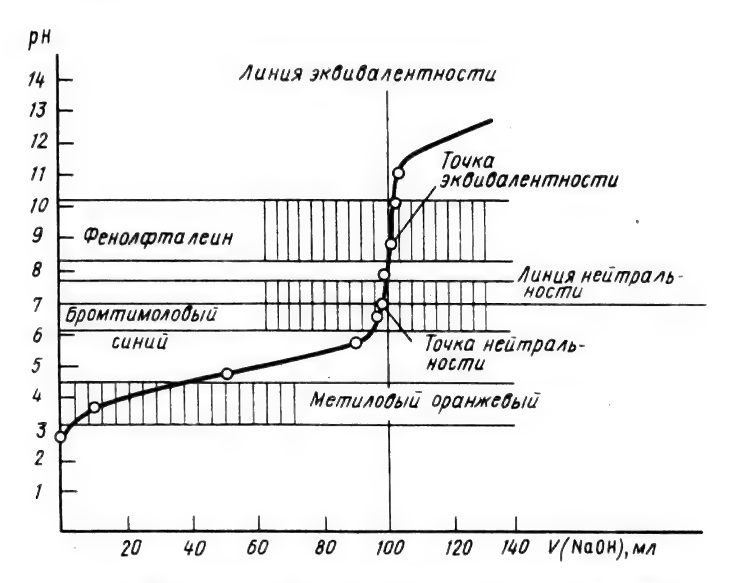


Рис. 34. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Слабая уксусная кислота посылает в раствор гораздо меньше ионов H^+, чем хлороводородная. Поэтому перед началом титрования pH 0,1 н. раствора уксусной кислоты равен 3, а не 1, как в случае с хлороводородной кислотой. В ходе титрования pH раствора уксусной кислоты все время остается выше, чем при тех же концентрациях хлороводородной кислоты. Поэтому и скачок на кривой начинается с более высокого значения pH. Заканчивается он, как и в первом случае, при pH 10, так как титрование производят тем же 0,1 н. раствором гидроксида натрия.

Получающийся в результате титрования ацетат-ион CH_3COO^- гидролизуется с образованием некоторого избытка ионов OH^-. В связи с

этим при титровании слабой кислоты сильным основанием точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности; в этом случае точка эквивалентности лежит в щелочной области при pH 8,9.

Для титрования слабой кислоты сильным основанием пригоден *индикатор фенолфталеина*. Его показатель титрования $pT = 9$ лежит в пределах скачка pH на кривой и почти совпадает с точкой эквивалентности. Другие индикаторы (метиловый оранжевый, метиловый красный, бромтимоловый синий) не могут быть использованы в этом случае (показатели титрования их не входят в интервал скачка).

Рассматриваемый случай титрования имеет наибольшее применение в биологии и сельском хозяйстве, так как вытяжки из почв, растительного и животного материала содержат слабые органические кислоты.

Титрование слабого основания сильной кислотой. На рис. 35 показана кривая титрования 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором хлороводородной кислоты. Получающийся при этом хлорид аммония NH_4Cl гидролизуется с образованием некоторого избытка ионов H^+. Поэтому в данном случае точка эквивалентности должна находиться в кислотной области pH, т.е. при pH < 7. Рассмотрение кривой подтверждает эти предположения. Действительно, при титровании слабого основания сильной кислотой пределы скачка простираются от pH 4 до pH 6,2. Точка эквивалентности лежит при pH 5,1.

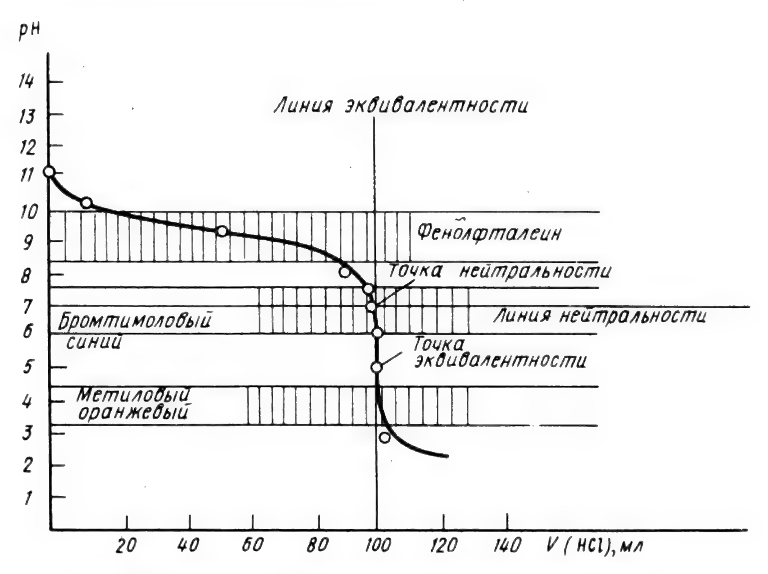


Рис. 35. Титрование слабого основания сильной кислотой

В этом случае *для титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый* (рT = 4) *и метиловый красный* (рT = 5,5), показатели титрования которых лежат в области скачка. Применение бромтимолового синего или фенолфталеина невозможно, так как их показатели титрования не совпадают с пределами скачка.

Нейтрализация слабой кислоты слабым основанием. Выше было показано, что при титровании слабой кислоты сильным основанием сужается интервал скачка на кривой в области кислотных значений рН. Наоборот, при титровании слабого основания интервал скачка уменьшается в щелочной области рН.

Если попытаться титровать слабую кислоту слабым основанием (или наоборот), то сужение интервала скачка происходит и в кислотной, и в щелочной областях рН. Вследствие этого интервал скачка рН на кривой вовсе исчезает. Поэтому в данном случае нельзя ожидать и резкого изменения окраски индикаторов. Очевидно, что титрование слабой кислоты слабым основанием вообще невозможно.

Титрование многоосновных (полипротонных) кислот (и многокислотных оснований). Многоосновные кислоты (H_3PO_4, H_2CO_3, и т.п.), а также многокислотные основания [$Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ и др.] диссоциируют по ступеням. Например, ионизация H_3PO_4 протекает в три ступени:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-, \quad H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}, \quad HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

Однако диссоциация по второй и третьей ступеням почти не происходит из-за того, что катионы H^+, образовавшиеся по первой ступени, смещают влево равновесия второй и третьей реакций.

При титровании ортофосфорной кислоты H_3PO_4 щелочью (например, KOH) сначала нейтрализуются ионы H^+, образовавшиеся по первой ступени диссоциации, и в точке эквивалентности наблюдается скачок рН (рис. 36). Если продолжать титрование, то далее будут нейтрализоваться ионы H^+, получившиеся по второй ступени диссоциации, а на кривой появляется второй скачок рН. Казалось бы, что в момент нейтрализации около точки эквивалентности должен произойти третий скачок рН. Однако его не наблюдается, так как рН растворов фосфата калия и гидроксида калия очень близки.

Таким образом, кривые титрования многоосновных (полипротонных) кислот (или многокислотных оснований) имеют несколько перегибов, отвечающих разным ступеням диссоциации. Чаще всего эти перегибы недостаточно четки, особенно около второй и третьей точек эквивалентности, но в отдельных случаях они бывают хорошо выражены. Это дает возможность наблюдать резкое изменение окраски того или иного индикатора и определять конечные точки титрования.

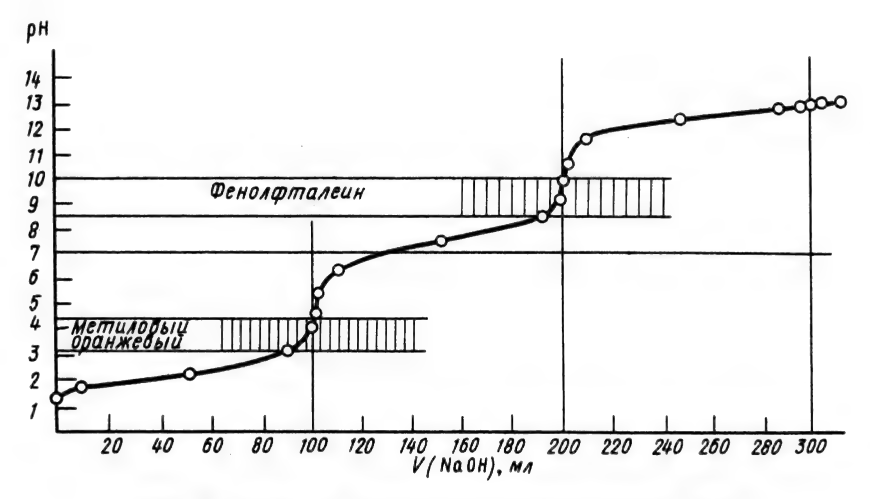


Рис. 36. Титрование полипротонной (многоосновной) кислоты

При титровании ортофосфорной кислоты H_3PO_4 щелочью окраска метилового оранжевого изменяется в тот момент, когда вся кислота превратится в дигидрофосфат:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

Объясняется это тем, что pH раствора NaH_2PO_4 равен ~ 4,5, т.е. лежит вблизи области перехода метилового оранжевого. Следовательно, ортофосфорная кислота титруется с метиловым оранжевым как одноосновная кислота. В этом случае молярная масса эквивалента равна молярной массе кислоты.

С фенолфталеином ортофосфорная кислота титруется как двухосновная:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

Раствор гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 имеет вследствие протолиза pH ~ 9,7, лежащий в области перехода фенолфталеина. Здесь молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна $^1/_2$ молярной массы.

Изменение окраски обоих индикаторов не бывает резким вследствие плавного изменения pH около точек эквивалентности. Поэтому рекомендуется титровать ортофосфорную кислоту щелочью в присутствии "свидетеля". Более резкому изменению окраски фенолфталеина способствует прибавление к раствору хлорида натрия.

В аналитической практике ортофосфорную кислоту титруют с разными индикаторами.

1. Титрование H_3PO_4 до KH_2PO_4. К раствору кислоты прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого и титруют раствором КОН до окраски, одинаковой со стандартным раствором. В качестве последнего служит 0,1 М раствор дигидрофосфата калия с метиловым оранжевым.

2. Титрование H_3PO_4 до K_2HPO_4. К раствору кислоты добавляют 1—2 капли фенолфталеина и избыток хлорида натрия (до половины насыщения). Затем титруют раствором КОН до появления слабой малиновой окраски. Титрование ортофосфорной кислоты щелочью до трехзамещенной соли невозможно.

§ 4. ПОРЯДОК ТИТРОВАНИЯ

Правильное определение конечной точки титрования зависит не только от выбора индикатора, но и от принятого в работе порядка титрования.

По методу нейтрализации титрование выполняют "от кислоты к щелочи", т.е. приливанием к кислоте щелочи из бюретки или, наоборот, "от щелочи к кислоте". При этом выбор индикатора не безразличен. Например, если, титруя "от кислоты к щелочи", воспользоваться метиловым оранжевым (или метиловым красным), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Но такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) титруют "от щелочи к кислоте". С фенолфталеином удобнее титровать "от кислоты к щелочи", так как при этом бесцветный раствор становится малиновым.

Иногда для лучшего определения конечной точки титруют с так называемым "свидетелем". В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, в данном случае метилового оранжевого, сколько их будет взято для титрования, и приливают из бюретки 1—2 капли кислоты, вызывающей слабое порозовение раствора. Приготовленный таким образом "свидетель" используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и "свидетеля" была одинакова. С помощью "свидетеля" вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток кислоты, т.е. из затраченного объема ее вычитают объем двух капель (~ 0,06 мл), пошедших на окрашивание индикатора в "свидетеле".

Титрование со "свидетелем" представляет собой частный случай

"холостого" титрования. Вообще же "холостым" называют титрование раствора, идентичного с анализируемым (по объему, количеству индикатора и т.п.), но не содержащего определяемого вещества.

Наконец, правильное определение конечной точки титрования зависит от количества прибавленного индикатора. Иногда стараются прилить побольше индикатора, полагая, что большая интенсивность окраски раствора облегчит определение конечной точки титрования. Но чем больше прибавляется индикатора, тем труднее заметить изменение окраски, так как оно будет происходить медленнее. Для установления точки эквивалентности имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения.

Опытным путем найдено, что на 10—15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю индикатора, а на 25 мл — не более 2 капель.

Таким образом, результат титриметрического определения зависит не только от выбора индикатора, но также от взятого количества его и от принятого порядка титрования.

§ 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Эта лабораторная работа складывается из нескольких операций. Сначала из навески готовят стандартный раствор тетрабората (или карбоната) натрия. Затем получают приблизительно 0,1 н. раствор хлороводородной кислоты. Наконец, стандартизируют кислоту по тетраборату (или карбонату) натрия.

Приготовление 100 мл стандартного раствора тетрабората натрия. Исходным веществом, наиболее удобным для установки титра хлороводородной кислоты, считают тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Водный раствор его вследствие протолиза имеет щелочную реакцию:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + 4H_3BO_3$$

поэтому его можно титровать кислотами:

$$2NaOH + 2HCl = 2NaCl + 2H_2O$$

В ходе титрования равновесие протолиза тетрабората натрия смещается вправо и все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует.

Из суммарного уравнения

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота. Следовательно, pH раствора в точке эквивалентности будет несколько меньше 7 и для титрования следует взять метиловый оранжевый (или метиловый красный).

Поскольку один моль тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в этой реакции взаимодействует с двумя молями ионов водорода, молярная масса эквивалента его равна 381,4:2 = 190,7 г/моль. Для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора требуется 190,7·0,1·0,1 = 1,907 г тетрабората натрия. Но отвесить точно вычисленную массу трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле возьмите навеску свежеперекристаллизованного (не выветрившегося) тетрабората около 2 г, с точностью до 0,0002 г, перенесите при помощи воронки в мерную колбу вместимостью 100 мл и, обмывая воронку, прилейте немного горячей воды, так как в холодной он растворяется плохо. Добившись полного растворения, охладите колбу водой под краном и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Не забудьте при этом убрать воронку, и прибавление воды заканчивайте с помощью пипетки осторожно, по каплям, держа глаз на уровне метки. Если все-таки воды будет прилито больше, чем следует, то отливать ее нельзя, нужно повторить весь процесс приготовления раствора. Приготовив раствор, тщательно перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

Титр раствора вычислите, как обычно, делением навески на объем раствора. Положим, что навеска тетрабората натрия составляла 1,8764, тогда

$$T = 1{,}8764/100 = 0{,}01876 \text{ г/мл}.$$

Нормальную концентрацию раствора найдите, как обычно:

$$c = 0{,}01876 \cdot 1000/190{,}7 = 0{,}09837.$$

Величины титра или нормальной концентрации раствора всегда должны иметь *четыре значащих цифры*.

Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты. Молярная масса эквивалента HCl равна 36,46 г/моль. Поэтому в 250 мл 0,1 н. раствора ее должно содержаться 36,46·0,1·0,25 = 0,912 г.

Для дальнейших вычислений необходимо определить плотность имеющейся концентрированной кислоты. Измерьте ее, опустив ареометр в цилиндр с кислотой. Допустим, плотность оказалась равна 1,179 г/см^3. Из приложения VII видно, что кислота такой плотности имеет массовую долю HCl 36%. Зная это, вычислите, в какой массе концентрированной кислоты содержится нужная масса HCl:

36 г HCl содержится в 100 г кислоты
0,912 » HCl » » x » »

$$x = 0{,}912 \cdot 100/36 \approx 2{,}53 \text{ г.}$$

Но взвешивать кислоту неудобно. Поэтому пересчитайте массу ее на объем:

$$V = m/\rho = 2{,}53/1{,}179 \approx 2{,}1 \text{ мл.}$$

Отмерьте этот объем концентрированной кислоты маленькой мензуркой (градуированной пробиркой) и разбавьте дистиллированной водой до 250 мл. Полученный раствор тщательно перемешайте.

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия. Титрование ведите с метиловым оранжевым, приливая кислоту из бюретки к раствору тетрабората натрия.

Тщательно вымытую бюретку дважды ополосните небольшими порциями кислоты для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполните бюретку кислотой так, чтобы мениск ее был несколько выше нулевого деления. Заполните раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха. Затем уберите воронку, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, установите нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка готова к работе.

Чистую пипетку вместимостью 10 мл ополосните раствором тетрабората натрия и отмерьте 10,00 мл его в коническую колбу для титрования. Не выдувайте из пипетки последнюю каплю жидкости, а только прикоснитесь концом ее к стенке колбы. Прилейте к отмеренному раствору тетрабората натрия одну каплю метилового оранжевого.

Для удобства титрования в другой конической колбе приготовьте "свидетель". Отмерьте в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавьте 1 каплю метилового оранжевого и 1—2 капли кислоты. При этом раствор должен приобрести очень слабое, но заметное розовое окрашивание.

На основание штатива положите лист белой бумаги, подставьте колбу с исходным раствором тетрабората натрия под бюретку и приступайте к титрованию, соблюдая все правила, описанные выше (гл. XVII, § 5). Первое титрование считайте ориентировочным. Но затем добейтесь того, чтобы желтая окраска метилового оранжевого переходила в бледно-розовую от одной избыточной капли кислоты.

Титрование повторяйте до получения сходящихся результатов, т.е. пока отсчеты будут отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл. Все результаты титрования записывайте в журнал. Из 2—3 отсчетов

возьмите среднее арифметическое и вычислите нормальную концентрацию раствора кислоты.

Допустим, что на 10,00 мл 0,09837 н. раствора тетрабората натрия при трех титрованиях было израсходовано 9,50; 9,70 и 9,65 мл хлороводородной кислоты. Первое из этих чисел отбросьте как сильно отклонившуюся величину. Из остальных двух отсчетов возьмите среднее:

$$V(\mathrm{HCl}) = (9{,}70 + 9{,}65)/2 = 9{,}68 \text{ мл.}$$

Вычислите нормальную концентрацию кислоты:

$$c(\mathrm{HCl})9{,}68 = 0{,}09837 \cdot 10{,}00, \quad \text{откуда} \quad c(\mathrm{HCl}) = 0{,}09837 \cdot 10{,}00/9{,}68 = 0{,}1016.$$

Титрованный раствор хлороводородной кислоты используйте для последующих определений.

Зная нормальную концентрацию кислоты, можно вычислить и ее титр:

$$T = 0{,}1016 \cdot 36{,}46/1000 = 0{,}003704 \text{ г/мл.}$$

Однако для большинства анализов достаточно знать только нормальную концентрацию раствора.

Ацидиметрическое титрование

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧИ В РАСТВОРЕ

Стандартизированный раствор хлороводородной кислоты служит для определения содержания (или концентрации) щелочей в растворах. Определение аналогично установлению нормальности кислоты по тетраборату натрия.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора щелочи (NaOH или KOH). Доведите объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте.

Подготовьте бюретку, как описано выше для титрования щелочи кислотой. Промойте пипетку анализируемым раствором щелочи. Затем 10,0 мл исследуемого раствора перенесите пипеткой в коническую колбу, прибавьте каплю метилового оранжевого и титруйте раствором кислоты до перехода от одной капли желтой окраски индикатора в бледно-розовую.

Из сходящихся результатов титрования возьмите среднее. Вычислите сначала нормальную концентрацию щелочи, а затем ее массу в 100 мл анализируемого раствора.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИДА И КАРБОНАТА НАТРИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТВОРЕ

Гидроксид натрия (как и другие щелочи) поглощает из воздуха оксид углерода(IV) и частично превращается в карбонат натрия:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Поэтому нередко определяют содержание $NaOH$ и Na_2CO_3 при совместном присутствии их в растворе.

Титрование такого раствора кислотой можно рассматривать как процесс, протекающий в две стадии:

$$NaOH + Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + NaHCO_3 + H_2O$$

и далее

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Первая стадия завершается при pH 8,31, когда изменяет окраску фенолфталеин, а вторая — при pH 3,84, т.е. в области перехода метилового оранжевого.

Из уравнений реакции видно, что с фенолфталеином оттитровывается весь $NaOH$ и половина карбоната натрия. Оставшуюся половину карбоната натрия дотитровывают с метиловым оранжевым.

Точность этого метода, основанного на определении двух точек эквивалентности, не превышает 1%. Объясняется это тем, что в процессе титрования раствор может поглощать оксид углерода(IV) из воздуха и часть $NaOH$ будет превращаться в карбонат натрия. Чтобы свести до минимума это нежелательное явление, соблюдают следующие правила. Раствор щелочи разбавляют водой, свободной от оксида углерода(IV), т.е. прокипяченной и охлажденной в сосуде, имеющем поглотительную трубку с натронной известью. Быстро переносят пипеткой раствор в коническую колбу и тотчас титруют его кислотой, избегая сильного перемешивания (усиливающего поглощение CO_2 из воздуха).

Для титрования приходится брать довольно много (4—5 капель) фенолфталеина, так как небольшие количества его могут обесцвечиваться еще до точки эквивалентности (под действием оксида углеро-

да(IV) CO_2 воздуха). Заканчивая титрование раствора с фенолфталеином, кислоту прибавляют медленно, осторожно, чтобы вместо гидрокарбоната натрия не получилась угольная кислота.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите немного анализируемого раствора, разбавьте его до метки свежепрокипяченной дистиллированной водой и тщательно перемешайте. Перенесите пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу и прибавьте 4—5 капель фенолфталеина, который окрасит жидкость в малиновый цвет. Титруйте ее раствором HCl до обесцвечивания, которое должно произойти от одной избыточной капли кислоты. Запишите отсчет. Затраченный объем кислоты соответствует всему определяемому гидроксиду натрия и половине карбоната натрия.

После этого прибавьте к титруемому раствору 1—2 капли метилового оранжевого, в результате чего содержимое колбы окрасится в желтый цвет. Не доливая кислоту в бюретку, продолжайте титровать раствор до перехода желтой окраски в бледно-розовую. Запишите второй отсчет (т.е. расход кислоты на титрование половины карбоната натрия).

Точное титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым повторите 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите средние данные.

Вычислите массы NaOH и Na_2CO_3 в анализируемом растворе.

Допустим, что после титрования раствора с фенолфталеином отсчет объема кислоты оказался равен 11,60 мл, а после титрования с метиловым оранжевым — 12,30 мл.

Следовательно, на титрование половины Na_2CO_3 израсходовано 12,30 — 11,60 = 0,70 мл, а на титрование всего карбоната натрия — 0,70·2 = 1,40 мл раствора кислоты. Тогда на титрование NaOH израсходовано 12,30 — 1,40 = 10,90 мл раствора кислоты. Эти данные позволяют вычислить нормальную концентрацию анализируемого раствора по NaOH и Na_2CO_3, а также содержание их в растворе.

Например, нормальная концентрация раствора по карбонату натрия равна:

$$c\,(Na_2CO_3)10{,}00 = 0{,}1016 \cdot 1{,}40, \quad c\,(Na_2CO_3) = 0{,}1016 \cdot 1{,}40/10{,}00 = 0{,}01422,$$

где 0,1016 — нормальная концентрация раствора кислоты.

Остается вычислить массу карбоната натрия, содержащуюся в 0,1 л анализируемого раствора:

$$m\,(Na_2CO_3) = 0{,}01422 \cdot 53{,}00 \cdot 0{,}1 = 0{,}07537 \text{ г}.$$

Аналогичным образом вычисляют нормальную концентрацию раствора по гидроксиду натрия и его массу в 100 мл раствора.

§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА В СОЛЯХ АММОНИЯ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ*

Под обратным титрованием понимают титрование непрореагировавшего остатка вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартизированного раствора.

Этот метод используют, например, при анализе аммонийных солей (не содержащих свободных кислот). Принцип его состоит в том, что к навеске аммонийной соли прибавляют определенный объем стандартизированного раствора NaOH, взятый в избытке, и нагревают:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

Когда вся аммонийная соль разложится и аммиак будет полностью удален, определяют остаток NaOH способом обратного титрования кислотой. По разности между исходным и оставшимся количеством щелочи вычисляют, сколько NaOH пошло на разложение аммонийной соли и сколько было самой соли.

Ход определения. Возьмите пробирку с анализируемым образцом, содержащим ту или иную массу аммонийной соли (NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$). Взвесьте пробирку на аналитических весах и перенесите содержимое ее в мерную колбу вместимостью 250 мл. Снова взвесьте пробирку и вычислите по разности величину навески. Растворите соль в дистиллированной воде, доведите объем раствора до метки, хорошо перемешайте.

Затем 25,00 мл полученного раствора перенесите пипеткой в химический стакан и прилейте 50,00 мл раствора NaOH с точно известной концентрацией (около 0,1 н.). Нагревайте содержимое стакана на водяной бане до полного удаления аммиака. Проверьте полноту удаления его с помощью влажной красной лакмусовой бумажки, вносимой в выделяющиеся пары.

Убедившись в полном удалении аммиака, дайте раствору остыть, при необходимости добавьте немного дистиллированной воды, прилейте 1—2 капли метилового оранжевого и титруйте, как обычно, раствором HCl. Повторите определение несколько раз из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Массовую долю (%) аммиака в анализируемом образце вычислите по формуле

$$\omega(NH_3), \% = \frac{c(NaOH)V(NaOH) - c(HCl)V(HCl)}{m \quad 10} Э(NH_3),$$

где c (NaOH) и c (HCl) — нормальные концентрации растворов щелочи и кислоты; V (NaOH) и V (HCl) — объемы растворов щелочи и кисло-

ты, затраченные на определение; m — навеска образца; $Э$ — молярная масса эквивалента аммиака.

Подобные определения широко используют в сельскохозяйственном анализе.

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ*

С помощью стандартизированного раствора хлороводородной кислоты определяют не только содержание щелочей, но и некоторых солей. Большое практическое значение имеет определение карбонатной жесткости воды.

В условиях сельского хозяйства жесткость природных вод изучают, чтобы выяснить их пригодность для растениеводства, животноводства, а также для технических целей (охлаждения двигателей тракторов, автомашин и т.д.).

Известно, что жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния.

Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

поэтому карбонатную жесткость называют также *устранимой* или *временной*.

Некарбонатная жесткость вызывается присутствием в воде сульфатов (а также хлоридов) кальция или магния. Кипячением она не устраняется и поэтому называется *постоянной*. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости дает *общую жесткость воды*.

Принято жесткость выражать молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{экв} = {}^1/_2$) в ммоль/1 л воды. Практически при этом указывают нормальную концентрацию раствора солей, умноженную на 1000.

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды раствором HCl с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражается уравнениями:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

Ход определения. В коническую колбу отмерьте пипеткой 100,0 мл анализируемой воды. Прибавьте 2—3 капли метилового оранжевого и

титруйте раствором HCl до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Удобно выполнять титрование со "свидетелем".

Чтобы вычислить карбонатную жесткость (по ГОСТу) в ммоль на 1 л воды, находят нормальную концентрацию раствора солей и умножают ее на 1000:

$$Ж = \frac{V\,(HCl)\,c\,(HCl)}{V\,(H_2O)}\,1000.$$

Допустим, что на титрование 100,0 мл воды пошло в среднем 12,25 мл 0,1016 н. раствора кислоты. Тогда

$$Ж = (12{,}25 \cdot 0{,}1016/100)1000 = 12{,}45.$$

Существуют и другие методы определения жесткости природных вод (гл. XX, § 4).

§ 10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Готовят стандартный раствор щавелевой кислоты, затем приблизительно 0,1 н. раствор щелочи и, наконец, стандартизируют раствор щелочи по щавелевой кислоте.

Приготовление 100 мл стандартного раствора щавелевой кислоты. Взаимодействие щавелевой кислоты с гидроксидом натрия происходит по уравнению

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

поэтому молярная масса эквивалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ равна 126,07:2 = = 63,04 г/моль. Для установки титра раствора гидроксида натрия вполне достаточно 100 мл раствора щавелевой кислоты с концентрацией около 0,1 н. Следовательно, навеска $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ должна составлять приблизительно 63,04·0,1·0,1 = 0,6304 г.

Получите у преподавателя маленькую пробирку со свежеперекристаллизованной щавелевой кислотой и взвесьте на аналитических весах. Пользуясь воронкой, перенесите содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдите величину навески.

Растворите навеску в дистиллированной воде, уберите воронку и

осторожно доведите объем раствора в колбе до метки. Вычислите титр и нормальную концентрацию стандартного раствора щавелевой кислоты.

Титровать слабую щавелевую кислоту щелочью нужно с фенолфталеином (гл. XVIII, § 3). Однако титрование будет достаточно точным только при отсутствии в растворе оксида углерода(IV), иначе малиновая окраска индикатора появится лишь после связывания угольной кислоты по уравнению

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$$

Поэтому для приготовления раствора возьмите воду, лишенную оксида углерода(IV), т.е. предварительно прокипяченную.

Положим, что навеска $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ составила 0,6454 г. Тогда титр раствора

$$T = m/V = 0{,}6454/100 = 0{,}006454 \text{ г/мл},$$

а нормальная концентрация

$$c = 0{,}006454 \cdot 1000/63{,}04 = 0{,}1024.$$

Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора гидроксида натрия из более концентрированного. Приготовление раствора из твердого NaOH связано с некоторыми затруднениями. Поверхность его всегда покрыта слоем карбоната натрия, присутствие которого в растворе искажает результаты титрования. Кроме того, поглощая влагу и оксид углерода(IV), NaOH изменяет свою массу на воздухе. Наконец, из приготовленного уже раствора приходится осаждать примеси иона CO_3^{2-} действием хлорида бария. Поэтому целесообразнее готовить приблизительно 0,1 н. раствор NaOH из более концентрированного, заранее подготовленного к этой работе.

Допустим, что имеется раствор гидроксида натрия, плотность которого была измерена ареометром и оказалась равной 1,390 г/см^3. Пользуясь приложением VII, легко установить, что массовая доля гидроксида натрия 36%.

Молярная масса эквивалента NaOH равна 40,01 г/моль. Следовательно, для приготовления 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора требуется $40{,}01 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}25 = 1{,}0003$ г NaOH. Зная, что в исходном растворе массовая доля NaOH 36%, можно написать:

36 г NaOH содержится в 100 г раствора
1,0003 » NaOH » » x » »

$$x = 1{,}0003 \cdot 100/36 = 2{,}78 \text{ г}.$$

Чтобы не взвешивать раствор щелочи, пересчитайте массу его на объем:

$$V = m/\rho = 2{,}78/1{,}39 \approx 2{,}0 \text{ мл.}$$

Отмерьте нужный объем концентрированного раствора NaOH с помощью маленького мерного цилиндра (или градуированной пробирки), разбавьте дистиллированной водой до 250 мл и тщательно перемешайте. Раствор храните в бутыли, хорошо закрытой пробкой. Иначе он будет поглощать оксид углерода(IV) из воздуха.

Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте. Тщательно вымытую бюретку ополосните раствором гидроксида натрия, заполните им ее "носик" и, убрав воронку, установите мениск жидкости на нулевом делении.

Ополосните пипетку стандартным раствором щавелевой кислоты, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, прибавьте каплю фенолфталеина и титруйте раствором щелочи до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение одной минуты (при продолжительном стоянии окраска индикатора исчезает из-за поглощения раствором CO_2). Из 2—3 отсчетов титрования возьмите среднее и вычислите нормальную концентрацию раствора NaOH.

Если, например, на титрование 10,00 мл 0,1024 н. раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 10,85 мл щелочи, то

$$c\,(\text{NaOH})\ 10{,}85 = 0{,}1024 \cdot 10; \quad c\,(\text{NaOH}) = 0{,}1024 \cdot 10/10{,}85 = 0{,}09438.$$

Установить нормальную концентрацию раствора NaOH можно и по стандартизированному раствору HCl. При этом, учитывая возможность присутствия CO_2 в растворе щелочи, пользуются метиловым оранжевым. Титруют так же, как описано в § 6. Однако этот способ менее точен, так как приводит к сложению ошибок, допущенных при установке нормальной концентрации раствора кислоты по тетраборату и при установке нормальной концентрации раствора NaOH по HCl.

Алкалиметрическое титрование

§ 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В ОБРАЗЦАХ *

Процентное содержание органической кислоты (винной или щавелевой) определяют в продажном препарате или в специально приготовленном образце. Последний может содержать в качестве примеси нейтральные соли (например, хлорид натрия).

Выше было показано, что при титровании гидроксидом натрия молярная масса эквивалента щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ равна 63,04, а двухосновной винной (виннокаменной) кислоты $H_2C_4H_4O_6$ 150,05:2 = 75,03 г/моль.

Раствор органической кислоты титруют в тех же условиях, в каких устанавливалась нормальность раствора NaOH. Щавелевая и винная кислоты содержатся в различного рода биологическом материале.

Ход определения. Возьмите маленькую пробирку с образцом винной или щавелевой кислоты. Взвесьте пробирку на аналитических весах, перенесите содержимое ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, пользуясь стеклянной воронкой. Снова взвесьте пробирку и по разности вычислите величину навески. Обмойте воронку дистиллированной водой, уберите ее, добейтесь полного растворения навески и осторожно, по каплям, доведите объем раствора водой до метки. Не забудьте перемешать раствор.

Бюретку с раствором NaOH подготовьте к работе так же, как это делалось при установке его нормальной концентрации (гл. XVIII, § 10). Ополосните пипетку анализируемым раствором и отмерьте 10,00 мл его в коническую колбу. Прибавьте каплю фенолфталеина и титруйте раствором NaOH до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Вычислите нормальную концентрацию раствора винной или щавелевой кислоты, найдите массу кислоты в 100 мл анализируемого раствора, выразите содержание ее в массовых долях (%).

Допустим, что навеску образца винной кислоты 0,5466 г растворили в воде и довели объем раствора до 100 мл. На титрование 10,00 мл его пошло в среднем 7,55 мл 0,09438 н. раствора NaOH.

Нормальную концентрацию раствора винной кислоты находят обычным способом:

$$c\,(H_2C_4H_4O_6)10{,}00 = 0{,}09438 \cdot 7{,}55;\ c\,(H_2C_4H_4O_6) = 0{,}09438 \cdot 7{,}55/10{,}00 = 0{,}07126.$$

Отсюда масса кислоты в 0,1 л раствора

$$m = 0{,}07126 \cdot 75{,}03 \cdot 0{,}1 = 0{,}5317\ \text{г},$$

или в массовых долях (%):

$$\omega = \frac{m\,(H_2C_4H_4O_6)}{m\,(\text{навески})};\quad \omega = \frac{0{,}5347}{0{,}5466} = 0{,}9782\ (97{,}82\%).$$

Содержание щавелевой кислоты в образце рассчитывают аналогично.

§ 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ (ТИТРУЕМОЙ) КИСЛОТНОСТИ ПЛОДОВ ИЛИ ОВОЩЕЙ

По общей (титруемой) кислотности судят о качестве свежих или переработанных плодов и овощей. Для многих солено-квашеных продуктов общая кислотность нормируется государственными стандартами.

Ход определения. Из измельченной (гл. XVI, § 12) средней пробы берут в предварительно взвешенный стаканчик приблизительно 20 г анализируемого материала, взвешивают на технохимических весах с точностью до 0,01 г, переносят навеску без потерь в мерную колбу вместимостью 200 мл, ополаскивают стаканчик несколько раз дистиллированной водой, сливая ее в ту же колбу.

Ставят колбу на водяную баню с температурой 80°C и выдерживают 15 мин (для гомогенизированных продуктов — 5 мин). Дают колбе остыть, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают.

Берут пипеткой 20 мл прозрачной вытяжки (если необходимо, предварительно фильтруют ее), переносят в коническую колбу, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют стандартизированным раствором гидроксида натрия до появления бледно-малинового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Общую кислотность продукта в процентах (x) вычисляют по уравнению

$$x = \frac{V_1 T V_2 K \, 100}{m V_3},$$

где V_1 — объем стандартизированного (приблизительно 0,1 н.) раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, мл; T — поправка к титру 0,1 н. раствора гидроксида натрия; V_2 — общий объем полученной вытяжки, мл; m — навеска анализируемого образца, г; V_3 — объем вытяжки, взятый для титрования, мл; K — коэффициент для пересчета 0,1 н. раствора гидроксида натрия на преобладающую в образце кислоту: яблочную — 0,0067 (семечковые и косточковые плоды); лимонную — 0,0064 (цитрусовые плоды и ягоды); щавелевую — 0,0063 (щавель, шпинат); молочную — 0,0090 (солено-квашеные продукты); уксусную — 0,0060 (маринады); винную — 0,0075 (виноград).

Анализируя жидкие продукты, берут пипеткой для титрования 10—25 мл сока или раствора (из приведенного расчетного уравнения исключают величины навески и общего объема вытяжки).

§ 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЯХ *

Содержание карбоната кальция в известковых удобрениях определяют, чтобы правильно вычислить норму расхода их при известковании кислых почв.

Один из простых методов определения $CaCO_3$ состоит в следующем. Навеску известкового удобрения обрабатывают точно отмеренным, но избыточным объемом титрованного раствора хлороводородной кислоты. Остаток HCl, не вступивший в реакцию с $CaCO_3$, обратно оттитровывают раствором NaOH. Определив объем хлороводородной кислоты, пошедший на разложение известняка, вычисляют массовую долю (%) карбоната кальция в удобрении.

Ход определения. Из пробы известкового удобрения, растертого и просеянного через сито (d = 0,5 мм), возьмите точную навеску около 1 г. Перенесите в мерную колбу вместимостью 250 мл, смочите 2—3 мл воды и постепенно прилейте 25,00 мл 1 н. раствора хлороводородной кислоты. Когда бурное выделение оксида углерода(IV) прекратится, прибавьте 100—150 мл воды и кипятите 15—20 мин для полного удаления CO_2. Дайте раствору остыть, доведите его объем водой до метки, перемешайте и оставьте стоять, чтобы твердые частицы осели на дно.

Затем 50 мл совершенно прозрачного раствора перенесите в коническую колбу и, прибавив 2—3 капли метилового оранжевого, титруйте остаток хлороводородной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски в слабо-желтую. Массовую долю (%) $CaCO_3$ в удобрении вычислите по формуле

$$\omega\,(CaCO_3) = \frac{(VK\,(HCl)\ -\ V\,(NaOH)\ \ K\,(NaOH)\ 0{,}005\cdot 250}{50m}\,100\%,$$

где V — объем исследуемого раствора, взятый для титрования (т.е. 50 мл); V (NaOH) — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование остатка HCl; K (HCl) и K (NaOH) — поправки к нормальной концентрации растворов HCl и NaOH; 0,005 — масса $CaCO_3$, отвечающая 1 мл 1 н. раствора HCl; m — навеска удобрения.

Допустим, что навеска составляла 0,9727 г. На обратное титрование остатка хлороводородной кислоты пошло 26,20 мл 0,1 н. раствора NaOH, K (HCl) = 1,0420, K (NaOH) = 0,9843. Тогда

$$\omega\,(CaCO_3) = \frac{(50\cdot 1{,}0420\ -\ 26{,}20\cdot 0{,}9843)0{,}005\cdot 250}{50\cdot 0{,}9727}\,100 = 69{,}93\ (\%).$$

Если для известкования почвы необходимо внести 5,0 т $CaCO_3$ на

1 га, то данного удобрения придется израсходовать 5,0·100/69,93 = = 7,15 т.

§ 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ ПО КЬЕЛЬДАЛЮ

Определяя азот по методу Кьельдаля, органические вещества кипятят с концентрированной серной кислотой. Образующийся при этом оксид углерода(IV) улетучивается, а азот переходит в сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. Аммонийную соль разрушают щелочью при нагревании:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Аммиак отгоняют в приемник, где он поглощается отмеренным объемом титрованного раствора серной кислоты:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Остаток серной кислоты, не вошедшей в реакцию, обратно оттитровывают раствором гидроксида натрия (или калия) в присутствии метилового оранжевого (или метилового красного). По количеству связанной аммиаком серной кислоты вычисляют содержание азота.

Ход определения. Точную навеску воздушно-сухого растительного материала (от 0,5 до 2,0 г) перенесите в колбу вместимостью 250 мл для сжигания. Прилейте 20—25 мл концентрированной серной кислоты(пл. 1,84 г/см^3), стараясь смыть приставшие к стенкам колбы частицы. Добавьте туда же 1 г сульфата меди $CuSO_4$, играющего роль катализатора, и 5 г сульфата калия K_2SO_4 для повышения температуры кипения и ускорения процесса окисления.

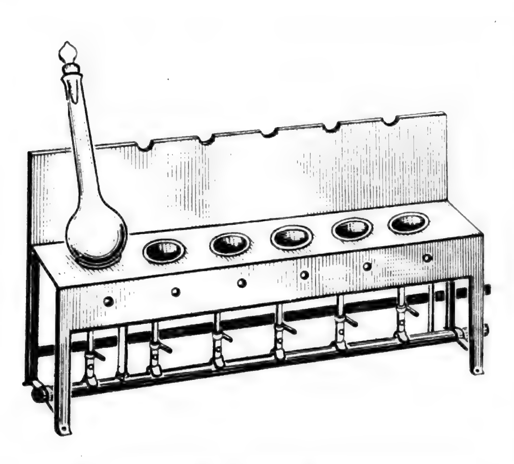


Рис. 37. Сжигание органического вещества в колбе Кьельдаля

Органические вещества сжигайте сначала на слабом пламени горелки. Когда же вспучивание жидкости прекратится, усильте нагревание и доведите содержимое колбы до кипения. При этом все время держите колбу в наклонном положении (рис. 37), чтобы пары серной кислоты

конденсировались и кислота стекала вниз. В горло колбы полезно вставить воронку. Кипячение прекратите, когда окраска раствора из темно-бурой перейдет в прозрачно-голубую (без желто-зеленого оттенка).

Дайте раствору остыть, добавьте немного воды, взболтайте и перелейте жидкость в колбу прибора для отгонки аммиака (рис. 38). С помощью промывалки ополосните колбу Кьельдаля 3—4 раза небольшими порциями воды, всякий раз сливая воду в колбу прибора. Затем присоедините колбу *1* к холодильнику *4* через каплеуловитель *3* и, пользуясь воронкой *2*, прилейте 100 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия (или калия) 50% для вытеснения аммиака из соли. В приемник *6* прибора отмерьте 40—50 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, прибавьте 2—3 капли метилового оранжевого (или метилового красного). Проследите, чтобы конец алонжа *5* был погружен в титрованный раствор серной кислоты. Наконец, постепенно нагревая колбу, приступайте к отгонке аммиака. Отогнав не менее $^2/_3$ перевоначального объема жидкости, конец алонжа выньте из раствора серной кислоты, обмойте дистиллированной водой над приемником и сделайте пробу на полноту отгонки аммиака. Для этого каплю жидкости, вытекающей из холодильника, нанесите на красную лакмусовую бумажку. Если она не посинеет, отгонку прекратите.

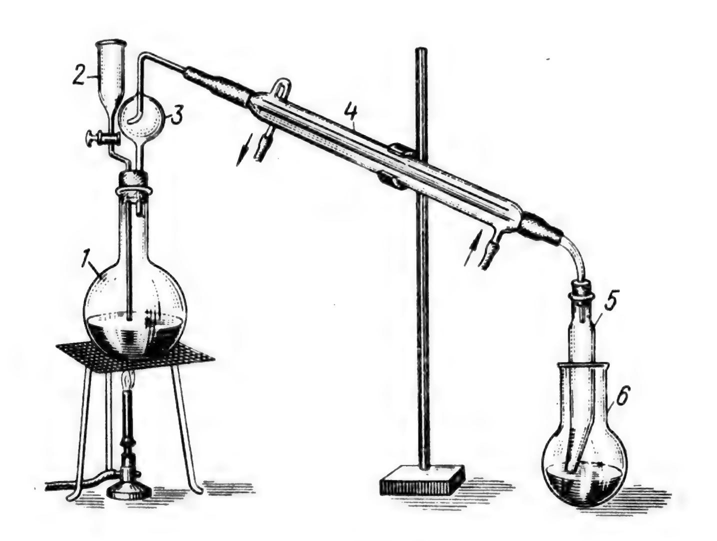


Рис. 38. Прибор для отгонки аммиака:

1 – колба для отгонки аммиака; *2* – воронка; *3* – каплеуловитель; *4* – холодильник; *5* – алонж; *6* – приемник

Остаток несвязанной серной кислоты оттитруйте в приемнике 0,1 н. раствором гидроксида натрия (или калия) до перехода розовой окраски метилового оранжевого (или метилового красного) в желтую. Массовую долю (%) азота в воздушно-сухом материале вычислите по формуле

$$\omega(N), \% = \frac{(V(H_2SO_4) - V(NaOH))0{,}1 \cdot 0{,}014}{m} 100,$$

где $V(H_2SO_4)$ — объем 0,1 н. раствора H_2SO_4, взятый для поглощения NH_3, мл; $V(NaOH)$ — объем 0,1 н. раствора NaOH (или KOH), пошедший на обратное титрование H_2SO_4, мл; m — навеска воздушно-сухого материала, г; 0,014 — коэффициент для пересчета H_2SO_4 на азот.

Определяя в растительном материале содержание белковых соединений, считают, что белка должно быть в 6,3 раза больше, чем азота.

Определение азота по Кьельдалю предпочитают выполнять полумикрометодом, работая с приборами меньших размеров. Микроотгонку аммиака из щелочного раствора производят водяным паром, поступающим из другой колбы.

§ 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУНОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕПАРАТЕ 2,4-Д

Препарат 2,4-Д применяют как гербицид, избирательно убивающий двудольные сорные растения, но не повреждающий злаковые культуры. Это — кристаллическое вещество розоватого цвета со специфическим запахом, хорошо растворимое в воде. Препарат содержит не менее 75% действующего начала, т.е. 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты $C_6H_3Cl_2OCH_2COOH$.

Серной кислотой вытесняют 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту из ее растворимой натриевой соли, экстрагируют эфиром, удаляют его и титруют кислоту раствором гидроксида натрия.

Ход определения. Точную навеску около 3,5 г натриевой соли 2,4-Д растворите в 100 мл воды (при комнатной температуре), профильтруйте на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Остаток на фильтре дважды промойте порциями воды по 5 мл. Присоедините промывные воды к основному фильтрату, количественно перенесите в мерную колбу вместимостью 250 мл, доведите раствор водой до метки и перемешайте.

50 мл полученного раствора перенесете в делительную воронку и нейтрализуйте серной кислотой с массовой долей H_2SO_4 10% (до слабокислой реакции на лакмус). Выпадает белый осадок 2,4-дихлор-

феноксиуксусной кислоты. Прилейте в делительную воронку 75 мл этилового эфира, тщательно его взболтайте, закрепите воронку в штативе и после расслоения жидкостей слейте водный слой в один стакан, а эфирный экстракт — в другой. Снова перелейте водный раствор в делительную воронку, еще раз добавьте 75 мл эфира, слейте и удалите водный слой. Соедините оба эфирных экстракта в делительной воронке.

Для удаления следов серной кислоты несколько раз промойте эфирный экстракт в делительной воронке дистиллированной водой, приливая ее по 10 мл, тщательно взбалтывая и осторожно (без потерь эфирного экстракта) сливая промывную воду. Промывание закончите, когда последняя порция промывной воды даст с фенолфталеином щелочную реакцию при прибавлении 1—2 капель 0,1 н. раствора гидроксида натрия.

Эфирный экстракт слейте в коническую колбу, ополосните воронку 10 мл эфира, прилейте 25 мл воды и на водяной бане выпарьте эфир (в отсутствие огня).

Добавьте в колбу 100 мл нейтрального этанола, перемешайте до растворения осадка и титруйте 0,1 н. раствором гидроксида натрия с метиловым красным до перехода розовой окраски в соломенно-желтую. Затем прилейте 1 мл фенолфталеина и дотитруйте до малинового окрашивания. Массовую долю (%) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты вычислите по формуле

$$\omega\,(2{,}4\text{-Д}) = V\cdot 0{,}221\cdot 100\cdot 250/(50m)\ (\%),$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование; 0,221 титр 0,1 н. раствора NaOH по 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоте; m — навеска препарата.

§ 16. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Влияние неводных растворителей на свойства растворенных веществ используют для кислотно-основного титрования тех веществ, которые не удается титровать в водных растворах[1].

Методы титрования в неводных средах имеют ряд преимуществ перед титрованием в водных растворах. Это простой и удобный метод количественно-

---

[1] **Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А.** Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М., 1967.

го анализа, часто не требующий отделения определяемого вещества от примесей. Методы неводного титрования позволяют определять не только растворимые, но и не растворимые в воде соединения.

При титровании неводных растворов точку эквивалентности определяют с помощью индикатора или, в случае окрашенных растворов, с помощью физико-химических методов (потенциометрических, кондуктометрических, амперометрических).

В водном растворе не удается получить два перегиба на кривой титрования смесей уксусной и серной или муравьиной и хлороводородной кислот. При титровании смесей кислот в неводных растворах наблюдается несколько скачков титрования. Поэтому можно раздельно определять муравьиную и хлороводородную кислоты в абсолютном спирте, уксусную и серную кислоты в гликоле и т.п.

Объясняется это тем, что во многих неводных растворителях увеличиваются различия между константами диссоциации кислот. Если в водном растворе константа диссоциации монохлоруксусной кислоты довольно велика ($K_{CH_2ClCOOH} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$) и точно оттитровать ее в смеси с хлороводородной кислотой не представляется возможным, то в ацетоновом растворе константа диссоциации монохлоруксусной кислоты резко уменьшается. Эта кислота становится в 10^7 раз слабее хлороводородной, и титрование смеси кислот с различными индикаторами дает хорошие результаты. Подобно этому в ацетоне трихлоруксусная кислота становится в 1000 раз слабее хлороводородной и возможно их точное количественное определение в смеси.

Кислые неводные растворители (муравьиная, уксусная, хлоруксусная кислоты, гликоли и их смеси) используют в качестве сред для титрования слабых оснований. Основные неводные растворители (жидкий аммиак, амины, гидразин, пиридин) служат средами для титрования слабых кислот. Амфипротные (спирты, ацетон, метилэтилкетон) и смешанные (ацетон — вода, этиленгликоль — этанол и т.п.) растворители могут быть использованы для титрования как слабых кислот, так и слабых оснований.

Довольно широко распространено титрование солей в безводной уксусной кислоте. В этой среде многие соли титруют как основания хлорной кислотой. Например, при титровании ацетата натрия протекает реакция

$$\underset{\text{основание}}{NaCH_3COO} + \underset{\text{кислота}}{HClO_4} \rightarrow \underset{\text{соль}}{NaClO_4} + \underset{\text{растворитель}}{HCH_3COO}$$

С этой же целью используют титрование в среде двухатомного спирта — гликоля $HOH_2C{-}CH_2OH$. Разработаны методы раздельного (дифференцированного) определения отдельных компонентов анализируемых смесей в неводных растворах.

Дифференцированное определение гидроксида и ацетата натрия при сов-

местном присутствии. Титрование выполняют в гликолевой смеси, т.е. смеси этиленгликоля с изопропанолом (или *н*-бутанолом), взятыми в соотношении 1:1 по объему. Титрантом служит 0,1 н. гликолевый раствор хлорной кислоты.

Ход определения. Навеску 0,2—0,5 г смеси гидроксида с ацетатом натрия растворите в 25 мл гликолевой смеси, к которой добавьте 4—5 капель фенолфталеина (или крезолового красного).

Анализируемую смесь титруйте 0,1 н. гликолевым раствором хлорной кислоты до обесцвечивания розовой окраски. По затраченному на титрование объему раствора хлорной кислоты вычислите обычным способом содержание свободного гидроксида натрия в анализируемом образце.

К тому же раствору прибавьте 3—5 капель метилового оранжевого (или метилового красного), вследствие чего смесь приобретает желтую окраску. Снова титруйте раствор 0,1 н. гликолевым раствором хлорной кислоты до перехода окраски из желтой в розовую. Объем раствора кислоты, пошедший на второе титрование, соответствует содержанию в смеси слабой уксусной кислоты.

Иногда вместо индикаторов применяют потенциометрическое титрование (гл. XXXI, § 9).

ГЛАВА XIX

МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

§ 1. СУЩНОСТЬ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод объединяет титриметрические определения, основанные на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. В этих целях пригодны только некоторые реакции, удовлетворяющие определенным условиям. Реакция должна протекать строго по уравнению и без побочных процессов. Образующийся осадок должен быть практически нерастворимым и выпадать достаточно быстро, без образования пересыщенных растворов. К тому же необходимо иметь возможность определять конечную точку титрования с помощью индикатора. Наконец, явления адсорбции (соосаждения) должны быть выражены при титровании настолько слабо, чтобы результат определения не искажался.

Наименования отдельных методов осаждения происходят от названий применяемых титрантов. Метод, использующий раствор нитрата серебра, называют *аргентометрией*. Этим методом определяют содержание ионов Cl^- и Br^- в нейтральных или слабощелочных средах.

Тиоцианатометрия основана на применении раствора тиоцианата аммония NH_4SCN (или калия KSCN) и служит для определения следов Cl^- и Br^-, но уже в сильнощелочных и кислых растворах. Используют ее и для определения содержания серебра в рудах или сплавах.

Дорогостоящий аргентометрический метод определения галогенов постепенно вытесняется *меркурометрическим*. В последнем используют раствор нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$.

Рассмотрим более подробно аргентометрическое и тиоцианатометрическое титрование.

§ 2. АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод основан на реакции осаждения ионов Cl^- и Br^- катионами серебра с образованием малорастворимых галогенидов:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow, \quad Br^- + Ag^+ = AgBr\downarrow$$

При этом используют раствор нитрата серебра. Если же анализируют вещество на содержание серебра, то пользуются раствором хлорида натрия (или калия).

Для понимания процесса аргентометрического титрования большое значение имеют кривые титрования. В качестве примера рассмотрим случай титрования 10,00 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия 0,1 н. раствором нитрита серебра (без учета изменения объема раствора).

До начала титрования концентрация хлорид-ионов в растворе равна общей концентрации хлорида натрия, т.е. 0,1 моль/л или $[Cl^-] = 10^{-1}$.

Обозначив логарифм концентрации (или активности) определяемых хлорид-ионов через p функцию, можно написать:

$$pCl = -\lg[Cl^-] = -\lg 10^{-1} = 1.$$

Когда к титруемому раствору хлорида натрия будет прибавлено 9,00 мл раствора нитрата серебра и 90% хлорид-ионов будут осаждены, концентрация их в растворе уменьшится в 10 раз и станет равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а pCl будет равна 2. Поскольку $ПР_{AgCl} = 10^{-10}$, концентрация ионов серебра при этом составит:

$$[Ag^+] = 10^{-10}/[Cl^-] = 10^{-10}/10^{-2} = 10^{-8} \text{ моль/л},$$

или

$$pAg = -\lg[Ag^+] = -\lg 10^{-8} = 8.$$

Аналогично вычисляют все остальные точки для построения кривой титрования. В точке эквивалентности $pCl = pAg \sim 5$ (табл. 17).

Таблица 17. **Изменение pCl и pAg при титровании 10,00 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия 0,1 н. раствором нитрата серебра**

Прибавлено раствора $AgNO_3$, мл	$[Cl^-]$	$[Ag^+]$	pCl	pAg
0	10^{-1}	-	1	-
9,00	10^{-2}	10^{-8}	2	8
9,90	10^{-3}	10^{-7}	3	7
9,99	10^{-4}	10^{-6}	4	6 } скачок
10,00(точка экв.)	10^{-5}	10^{-5}	5	5 } скачок
10,01	10^{-6}	10^{-4}	6	4 } скачок
10,10	10^{-7}	10^{-3}	7	3
11,00	10^{-8}	10^{-2}	8	2
20,00	10^{-9}	10^{-1}	9	1

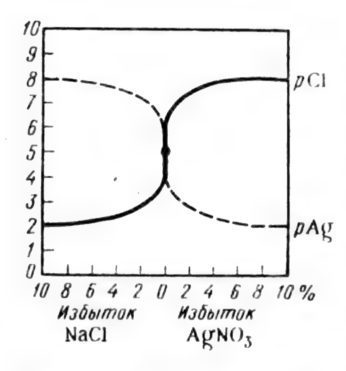


Рис. 39. Титрование 0,1 н. раствора хлорида натрия 0,1 н. раствором нитрата серебра

На рис. 39 сплошная кривая показывает изменение pCl, а пунктирная изменение pAg при титровании. На кривой титрования имеется резкий скачок изменения pCl от 4 до 6 (или pAg от 6 до 4). Вследствие этого возможно фиксирование конечной точки аргентометрического титрования с помощью индикатора.

Интервал скачка при аргентометрическом титровании зависит от концентрации растворов и от произведения растворимости осадка. Чем меньше величина ПР получающегося в результате титрования соединения, тем шире интервал скачка на кривой титрования и тем легче фиксировать конечную точку титрования с помощью индикатора.

Наиболее распространено аргентометрическое определение хлора по *методу Мора*. Сущность его состоит в прямом титровании жидкости раствором нитрата серебра с индикатором хроматом калия до побурения белого осадка.

Индикатор метода Мора — раствор K_2CrO_4 дает с нитратом серебра красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4, но растворимость осадка

($0{,}65 \cdot 10^{-4}$ моль/л) гораздо больше растворимости хлорида серебра ($1{,}25 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Поэтому при титровании раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка ионов Ag^+, когда все хлорид-ионы уже осаждены. При этом всегда к анализируемой жидкости приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот.

Возможности применения аргентометрии довольно ограничены. Ее используют только при титровании нейтральных или слабощелочных растворов (pH от 7 до 10). В кислой среде осадок хромата серебра растворяется.

В сильнощелочных растворах нитрат серебра разлагается с выделением нерастворимого оксида Ag_2O. Метод непригоден и для анализа растворов, содержащих ион NH_4^+, так как при этом образуется с катионом Ag^+ аммиачный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$. Анализируемый раствор не должен содержать Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} и других ионов, дающих осадки с хроматом калия. Тем не менее аргентометрия удобна при анализе бесцветных растворов, содержащих Cl^-- и Br^--ионы.

Растворы, содержащие Ag^+, не выливают в раковину, а собирают в специальную склянку, так как серебро из них регенерируют.

§ 3. ТИОЦИАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Тиоцианатометрическое титрование основано на осаждении ионов Ag^+ (или Hg_2^{2+}) тиоцианатами:

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\downarrow$$

Определяют Ag^+ или Hg_2^{2+} прямым титрованием раствором тиоцианата NH_4SCN или KSCN.

Тиоцианатометрическое определение галогенов выполняют по *методу Фольгарда*. Суть его можно выразить схемами:

$$Cl^- + Ag^+(\text{избыток}) \longrightarrow AgCl + Ag^+(\text{остаток}); \quad Ag^+(\text{остаток}) + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow$$

Иначе говоря, к жидкости, содержащей Cl^-, приливают избыток титрованного раствора нитрата серебра. Затем остаток $AgNO_3$ обратно оттитровывают раствором тиоцианата и вычисляют результат.

Индикатор в методе Фольгарда — насыщенный раствор $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Пока в титруемой жидкости имеются ионы Ag^+,

прибавляемые анионы SCN^- связываются с выделением осадка AgSCN, но не взаимодействуют с ионами Fe^{3+}. Однако после точки эквивалентности малейший избыток NH_4SCN (или KSCN) вызывает образование кроваво-красных ионов $[Fe(SCN)]^{2+}$ и $[Fe(SCN)_2]^+$. Вследствие этого удается определить эквивалентную точку.

Тиоцианатометрические определения применяют чаще, чем аргентометрические. Присутствие кислот не мешает титрованию по методу Фольгарда и даже способствует получению более точных результатов, так как кислая среда подавляет гидролиз соли Fe^{3+}. Метод позволяет определять ион Cl^- не только в щелочах, но и в кислотах. Определению не мешает присутствие Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} и некоторых других ионов. Однако если в анализируемом растворе имеются окислители или соли ртути, то применение метода Фольгарда становится невозможным: окислители разрушают ион SCN^-, а катион ртути осаждает его.

Щелочной исследуемый раствор нейтрализуют перед титрованием азотной кислотой, иначе ионы Fe^{3+}, входящие в состав индикатора, дадут осадок гидроксида железа(III).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем сущность метода Мора? Каковы условия его применения?

2. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов по методу Мора?

3. В чем состоят особенности титрования по методу Фольгарда? Какой индикатор при этом применяют?

4. Навеску сильвинита 0,9320 г растворили и довели объем водой до 250 мл; взяли 25,00 мл этого раствора и титровали 0,05140 н. раствором нитрата серебра, которого пошло 21,30 мл. Вычислите массовую долю (%) хлорида калия в сильвините.

Ответ: 87,6%.

5. Навеску природного хлорида 0,7400 г растворили и довели объем водой до 250 мл; взяли 50 мл этого раствора, осадили из него ионы Cl^- действием 40 мл 0,9540 н. раствора $AgNO_3$. После этого на титрование избытка $AgNO_3$ пошло 19,35 мл 1,0500 н. раствора NH_4SCN. Вычислите массовую долю (%) хлора в природном хлориде.

Ответ: 42,7%.

§ 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТИЗИРОВАННОГО РАСТВОРА НИТРАТА СЕРЕБРА

Первичными стандартами для стандартизации раствора нитрата серебра служат хлориды натрия или калия. Готовят стандартный

раствор хлорида натрия и приблизительно 0,02 н. раствор нитрата серебра, стандартизируют второй раствор по первому.

Приготовление стандартного раствора хлорида натрия. Раствор хлорида натрия (или хлорида калия) приготовляют из химически чистой соли (или из фиксаналов). Молярная масса эквивалента хлорида натрия равна его молярной массе (58,45 г/моль). Теоретически для приготовления 0,1 л 0,02 н. раствора требуется $58{,}45 \cdot 0{,}02 \cdot 0{,}1 = 0{,}1169$ г NaCl.

Возьмите на аналитических весах навеску приблизительно 0,12 г хлорида натрия, перенесите ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворите, доведите объем водой до метки, хорошо перемешайте. Вычислите титр и нормальную концентрацию исходного раствора хлорида натрия. Допустим, что навеска хлорида натрия равна 0,1226 г. Тогда

$$T\,(\mathrm{NaCl}) = 0{,}1226/100 = 0{,}001226 \text{ г/мл},$$

а нормальная концентрация

$$c\,(\mathrm{NaCl}) = 0{,}001226 \cdot 1000/58{,}45 = 0{,}02097.$$

Приготовление 100 мл приблизительно 0,02 н. раствора нитрата серебра. Нитрат серебра является дефицитным реактивом, и обычно растворы его имеют концентрацию не выше 0,05 н. Для данной работы вполне пригоден 0,02 н. раствор.

При аргентометрическом титровании молярная масса эквивалента $AgNO_3$ равна молярной массе, т.е. 169,9 г/моль. Поэтому 0,1 л 0,02 н. раствора должны содержать $169{,}9 \cdot 0{,}02 \cdot 0{,}1 = 0{,}3398$ г $AgNO_3$. Однако брать точно такую навеску не имеет смысла, так как продажный нитрат серебра всегда содержит примеси. Отвесьте на технохимических весах приблизительно 0,34—0,35 г нитрата серебра; перенесите навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворите ее в небольшом количестве воды и доведите объем водой до метки. Можно хранить раствор в колбе, обернув ее черной бумагой, но лучше перелить его в склянку темного стекла. На свету нитрат серебра разлагается с выведением свободного серебра.

Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия. Тщательно вымытую бюретку промойте раствором нитрата серебра и подготовьте ее к титрованию. Пипетку ополосните раствором хлорида натрия и перенесите 10,00 мл раствора в коническую колбу. Прилейте 2 капли насыщенного раствора хромата калия и осторожно, по каплям, титруйте раствором нитрата серебра при перемешивании. Добейтесь, чтобы переход желтой окраски смеси в красноватую произошел от

одной избыточной капли нитрата серебра. Повторив титрование 2—3 раза, возьмите среднее из сходящихся отсчетов и вычислите нормальную концентрацию раствора нитрата серебра.

Допустим, что на титрование 10,00 мл 0,02097 н. раствора хлорида натрия пошло в среднем 10,26 мл раствора нитрата серебра. Тогда

$$c\,(AgNO_3)\cdot 10{,}26 = 0{,}02097\cdot 10{,}00;\; c\,(AgNO_3) = 0{,}02097\cdot 10{,}00/10{,}26 = 0{,}02043.$$

Если предполагается определять содержание Cl^- в образце, то вычисляют, кроме того, титр раствора нитрата серебра по хлору:

$$T\,(AgNO_3/Cl^-) = 35{,}46\cdot 0{,}02043/1000 = 0{,}0007244 \text{ г/мл},$$

это означает, что 1 мл раствора нитрата серебра соответствует 0,0007244 г оттитрованного хлора.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В ОБРАЗЦЕ ПО МОРУ*

Техника определения аналогична установлению нормальности раствора нитрата серебра. Содержание ионов Cl^- нередко определяют в удобрениях и других сельскохозяйственных химикалиях.

Ход определения. Возьмите пробирку с образцом анализируемого вещества, содержащим то или иное количество хлорида. Взвесьте ее, перенесите содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдите величину навески.

Растворите навеску вещества в воде, доведите объем раствора до метки, перемешайте. Отбирая пипеткой по 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу, титруйте его раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия. Из сходящихся отсчетов возьмите среднее и вычислите процентное содержание хлора в образце.

Положим, навеска вещества составляла 0,1302 г, а на титрование 10,00 мл полученного раствора пошло в среднем 4,74 мл раствора нитрата серебра. Достаточно умножить эту величину на титр раствора нитрата серебра по хлору, чтобы найти массу Cl^- в 10,00 мл анализируемой жидкости: $4{,}74\cdot 0{,}0007244 = 0{,}003434$ г. Но весь раствор содержит хлора в десять раз больше: $0{,}003434\cdot 10 = 0{,}03434$ г. Далее вычисляют массовую долю (%) хлора в образце:

$$\omega\,(Cl) = \frac{m\,(Cl)}{m\,(\text{навески})};\;\; \omega\,(Cl) = \frac{0{,}03434\text{ г}}{0{,}1302\text{ г}} = 0{,}2637\ (26{,}37\%).$$

Использование титра раствора нитрата серебра по хлору особенно удобно при серийных определениях иона Cl^- в образцах.

§ 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТИЗИРОВАННОГО РАСТВОРА ТИОЦИАНАТА АММОНИЯ

Раствор NH_4SCN или KSCN с точно известным титром нельзя приготовить растворением навески, так как эти соли очень гигроскопичны. Поэтому готовят раствор с приблизительной нормальной концентрацией и устанавливают ее по стандартизированному раствору нитрата серебра. Индикатором служит насыщенный раствор $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Чтобы предупредить гидролиз соли Fe, к самому индикатору и к анализируемому раствору прибавляют перед титрованием 6 н. азотную кислоту.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиоцианата аммония. Молярная масса эквивалента NH_4SCN равна его молярной массе, т.е. 76,12 г/моль. Поэтому 0,1 л 0,05 н. раствора должны содержать $76{,}12 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}1 = 0{,}3806$ г NH_4SCN.

Возьмите на аналитических весах навеску около 0,3—0,4 г, перенесите в колбу вместимостью 100 мл, растворите, доведите объем раствора водой до метки и перемешайте.

Стандартизация раствора тиоцианата аммония по нитрату серебра. Подготовьте бюретку для титрования раствором NH_4SCN. Ополосните пипетку раствором нитрата серебра и отмерьте 10,00 мл его в коническую колбу. Добавьте 1 мл раствора $NH_4Fe(SO_4)_2$ (индикатор) и 3 мл 6 н. азотной кислоты. Медленно, при непрерывном взбалтывании, приливайте из бюретки раствор NH_4SCN. Титрование прекратите после появления коричнево-розовой окраски $[Fe(SCN)]^{2+}$, не исчезающей при энергичном встряхивании.

Повторите титрование 2—3 раза, из сходящихся отсчетов возьмите среднее и вычислите нормальную концентрацию NH_4SCN.

Допустим, что на титрование 10,00 мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра пошло в среднем 4,10 мл раствора NH_4SCN. Тогда

$$c\,(NH_4SCN) \cdot 4{,}10 = 0{,}02043 \cdot 10{,}00, \quad c\,(NH_4SCN) = 0{,}02043 \cdot 10{,}00/4{,}10 = 0{,}04982.$$

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В ОБРАЗЦЕ ПО ФОЛЬГАРДУ

Галогены по Фольгарду определяют обратным титрованием остатка нитрата серебра раствором NH_4SCN. Однако точное титрование возможно здесь лишь при условии, что будут приняты меры, предотвра-

щающие (или замедляющие) реакцию между хлоридом серебра и избытком тиоцианата железа:

$$3AgCl + Fe(SCN)_3 = 3AgSCN + FeCl_3$$

при которой появляющаяся сначала окраска постепенно исчезает. Лучше всего отфильтровать осадок AgCl перед титрованием избытка нитрата серебра раствором NH_4SCN. Но иногда вместо этого к раствору добавляют какую-нибудь органическую жидкость (нитробензол, тетрахлорид углерода и т.п.), не смешивающуюся с водой и как бы изолирующую осадок AgCl от избытка тиоцианата.

Ход определения. Возьмите пробирку с образцом анализируемого вещества, содержащего хлорид натрия. Навеску вещества растворите в мерной колбе вместимостью 100 мл и доведите объем раствора водой до метки (концентрация хлорида в растворе должна быть не более 0,05 н.).

Перенесите пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу, добавьте 3 мл 6 н. азотной кислоты и прилейте из бюретки заведомый избыток раствора $AgNO_3$, например 18,00 мл.

Затем осадок хлорида серебра отфильтруйте. Оттитруйте остаток нитрата серебра раствором NH_4SCN, как описано в предыдущем параграфе. Повторив определение 2—3 раза, возьмите среднее. Если осадок хлорида серебра отфильтровали, то его следует промыть и присоединить промывные воды к фильтрату.

Допустим, что навеска образца составила 0,2254 г. К 10,00 мл анализируемого раствора добавили 18,00 мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра. На титрование избытка его пошло 5,78 мл 0,04982 н. раствора NH_4SCN.

Прежде всего вычислим, какой объем 0,02043 н. раствора нитрата серебра соответствует затраченным на титрование 5,78 мл 0,04982 н. раствора NH_4SCN:

$$V(AgNO_3)\cdot 0{,}02043 = 5{,}78\cdot 0{,}04982; \quad V(AgNO_3) = 5{,}78\cdot 0{,}04982/0{,}02043 =$$

$$= 14{,}09 \text{ мл},$$

следовательно, на осаждение иона Cl^- пошло 18,00 — 14,09 = 3,91 мл 0,02043 н. раствора нитрата серебра. Отсюда легко найти нормальную концентрацию раствора хлорида натрия

$$c(NaCl)\cdot 10{,}00 = 0{,}2043\cdot 3{,}91; \quad c(NaCl) = 0{,}02043\cdot 3{,}91/10{,}00 = 0{,}007988.$$

Поскольку молярная масса эквивалента хлора равна 35,46 г/моль, общая масса хлора в навеске составляет:

$$m = 0{,}007988\cdot 35{,}46\cdot 0{,}1 = 0{,}02832 \text{ г}.$$

Содержание хлора в массовых долях (%) составляет

$$\omega(\mathrm{Cl}) = m(\mathrm{Cl})/m\,(\text{образца});\quad \omega(\mathrm{Cl}) = 0{,}02832\ \text{г}/0{,}2254\ \text{г} = 0{,}1256\ (12{,}56\%).$$

По методу Фольгарда определяют также содержание ионов Br^- и I^-. При этом отфильтровывать осадки бромида или иодида серебра не требуется. Но нужно учитывать, что ион Fe^{3+} окисляет иодиды до свободного иода. Поэтому индикатор добавляют после осаждения всех ионов I^- нитратом серебра.

§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТРИХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ ПРЕПАРАТЕ (ПО ХЛОРУ)*

Технический трихлорацетат натрия (ТХА) — гербицид для уничтожения сорняков злаков. Он представляет собой кристаллическое вещество белого или светло-коричневого цвета, хорошо растворимое в воде. Технический препарат содержит около 87% трихлорацетата натрия CCl_3COONa, а также примеси неорганических хлоридов.

По Фольгарду, сначала определяют массовую долю (%) хлора неорганических соединений, а затем после разрушения (протолиза) трихлорацетата действием щелочи — общую массовую долю (%) хлора. По разности находят массовую долю (%) хлора трихлорацетата натрия.

Определение массовой доли (%) хлора неорганических соединений. Точную навеску препарата 2—2,5 г поместите в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворите, доведите раствор водой до метки, перемешайте. Перенесите пипеткой в коническую колбу 10 мл раствора и прилейте 5—10 мл концентрированной азотной кислоты. Прибавьте из бюретки 5 или 10 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра и избыток его оттитруйте 0,05 н. раствором NH_4SCN в присутствии $NH_4Fe(SO_4)_2$ (индикатор).

Массовую долю (%) хлора (x) неорганических соединений вычислите по формуле

$$x = \frac{(V - V_1)\,0{,}001773 \cdot 250 \cdot 100}{m\,10},$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора $AgNO_3$, взятый для анализа, мл; V_1 — объем точно 0,05 н. раствора NH_4SCN, пошедший на титрование избытка $AgNO_3$, мл; m — навеска трихлорацетата натрия, г; 0,001773 — масса хлора, отвечающая 1 мл 0,05 н. раствора $AgNO_3$.

Определение массовой доли (%) общего хлора. В коническую колбу возьмите 10 мл приготовленного ранее раствора, прилейте 10 мл раствора с массовой долей NaOH 30% и 50 мл воды. Соедините колбу с обратным шариковым холодильником и кипятите содержимое ее в течение 2 ч. Дайте жидкости остыть, промойте холодильник водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Прибавьте к раствору 20 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и прилейте из бюретки 30 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра. Избыток нитрата серебра оттитруйте 0,05 н. раствором NH_4SCN в присутствии $NH_4Fe(SO_4)_2$. Массовую долю (%) общего хлора (x_1) вычислите по приведенной выше формуле. Массовую долю (%) трихлорацетата натрия в препарате (x_2) найдите по формуле

$$x_2 = (x_1 - x)(185{,}5/106{,}5),$$

где 185,5 — молярная масса трихлорацетата натрия; 106,5 — масса хлора, содержащегося в молекуле трихлорацетата натрия.

ГЛАВА XX
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими соединениями. Если при этом получаются внутрикомплексные соединения — хелаты (гл. II, § 4), как, например, с комплексонами, то имеет место комплексонометрическое (хелатометрическое) титрование[1].

§ 1. СУЩНОСТЬ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Комплексоны — это класс органических соединений — производных аминополикарбоновых кислот, из которых простейшей можно считать иминодиуксусную кислоту:

---

[1] Подробно о комплексонах см.: **Пршибил Р.** Комплексоны в химическом анализе. М., 1955. **Шварценбах Г., Флашка Г.** Комплексонометрическое титрование. М., 1970.

$$\mathrm{H{-}N}\begin{array}{l}\diagup\,\mathrm{CH_2COOH}\\ \diagdown\,\mathrm{CH_2COOH}\end{array}$$

Наиболее распространены следующие комплексоны: нитрилотриуксусная кислота, или *комплексон* I:

$$\mathrm{HOOCCH_2{-}N}\begin{array}{l}\diagup\,\mathrm{CH_2COOH}\\ \diagdown\,\mathrm{CH_2COOH}\end{array}$$

этилендиаминтетрауксусная кислота, или *комплексон* II:

$$\begin{array}{r}\mathrm{HOOCH_2C}\,\diagdown\\ \mathrm{HOOCH_2C}\,\diagup\end{array}\mathrm{N{-}CH_2{-}CH_2{-}N}\begin{array}{l}\diagup\,\mathrm{CH_2COOH}\\ \diagdown\,\mathrm{CH_2COOH}\end{array}$$

В практике технического и агрохимического анализа наиболее широко применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — *комплексон* III:

$$\begin{array}{r}\mathrm{HOOCH_2C}\,\diagdown\\ \mathrm{NaOOCH_2C}\,\diagup\end{array}\mathrm{N{-}CH_2{-}CH_2{-}N}\begin{array}{l}\diagup\,\mathrm{CH_2COONa}\\ \diagdown\,\mathrm{CH_2COOH}\end{array}\cdot 2\mathrm{H_2O}$$

Это соединение (иногда называемое *трилоном* Б) обозначают сокращенной формулой $\mathrm{Na_2H_2Y}$ или ЭДТА. Комплексон III содержит наряду с карбоксильными группами —COOH еще и третичные аминогруппы $\gtrdot$N. Поэтому он считается не только органической кислотой, дающей соли с различными катионами, но также и комплексообразующим веществом.

Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде *внутрикомплексные соли*. Последние получаются в тех случаях, когда катион металла замещает атомы водорода функциональных групп органического соединения и одновременно взаимодействует с другими группами посредством координационной связи.

Образование комплексоном III внутрикомплексного соединения с каким-нибудь двухзарядным катионом происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи):

$$HOOCH_2C \backslash N—CH_2—CH_2—N / CH_2COONa \quad (NaOOCH_2C, \; CH_2COOH) + Me^{2+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \; [OOCH_2C, \; NaOOCH_2C] N—CH_2—CH_2—N [CH_2COONa, \; CH_2COO] \text{ (Me связан с } OOCH_2C \text{ и } CH_2COO\text{, координационные связи N} \rightarrow \text{Me)} + 2H^+$$

Сплошными линиями здесь показаны обычные связи, а стрелками — координационные.

Комплексон III получил широкое применение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами щелочно-земельных металлов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами. Титрование комплексоном III используют для количественного определения этих катионов. Разумеется, при этом приходится устанавливать точку эквивалентности с помощью индикаторов.

§ 2. ИНДИКАТОРЫ ХЕЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Точку эквивалентности при хелатометрическом титровании определяют несколькими способами.

Реакции комплексообразования сопровождаются обычно выделением ионов водорода в количестве, эквивалентном катионам. Ионы водорода можно определить алкалиметрически с одним из кислотно-основных индикаторов.

Иногда точку эквивалентности хелатометрического титрования определяют физико-химическими методами. Но чаще всего используют индикаторы-комплексообразователи, т.е. органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (так называемые *металл-индикаторы*). Например, катионы кальция, магния (и некоторые другие) дают с такими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета. Эти соединения, однако, менее прочны, чем комплексы тех же катионов с комплексоном III. Поэтому при титровании анализируемого раствора комплексоном III ионы металла переходят от индикатора к комплексону и выделяется свободный ион индикатора, имеющий синюю окраску. Таким образом, в точке эквивалентности красная окраска раствора сменяется синей.

В настоящее время для хелатометрического титрования используют главным образом индикаторы: хромоген черный специальный ЕТ-00 ($C_{20}H_{13}O_7N_3S$) и мурексид ($C_8H_6N_6O_6$).

Хромоген черный специальный ET-00. Анион этого красителя, обозначаемый через $HInd^{2-}$, имеет в щелочной среде (pH 11,5) синюю окраску. С катионами двухвалентных металлов (магния и других) он образует комплексы винно-красного цвета:

$$Me^{2+} + HInd^{2-} = MeInd + H^+$$

синий винно-красный

При последующем титровании комплексоном III эти комплексы разрушаются: ионы металла связываются комплексоном в более прочные (менее диссоциирующие) комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему синюю окраску:

$$MeInd^- + [H_2Y]^{2-} = [MeY]^{2-} + HInd^{2-} + H^+$$

винно-красный бесцветный бесцветный синий

В результате этого винно-красная окраска раствора сменяется синей. Наиболее четко она изменяется в щелочной среде, при pH 8—10. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь ($NH_4OH + NH_4Cl$), которая поддерживает заданное значение pH. Переход окраски считают не менее четким, чем в случае кислотно-основных индикаторов.

Обычно 0,5 г хромогена черного растворяют в 19 мл аммонийного буферного раствора и доводят объем жидкости этиловым спиртом до 100 мл. Однако спиртовой раствор индикатора не очень стоек. Поэтому вместо него часто пользуются сухой смесью 1 г хромогена черного со 100 г (или 200 г) индифферентного наполнителя, например химически чистого хлорида натрия. Смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке. Перед титрованием вносят в раствор 20—30 мг этой смеси на конце шпателя.

Мурексид — аммонийная соль пурпурной кислоты. В принципе, анион этого индикатора Ind^- взаимодействует в щелочной среде с двухзарядными катионами некоторых металлов по схеме:

$$Me^{2+} + Ind^- = MeInd^+$$

сине-фиолетовый красный

Комплексы металлов с мурексидом, окрашенные в интенсивно-красный цвет, также менее устойчивы, чем аналогичные комплексы с комплексоном III. Поэтому при титровании катионы связываются комп-

лексоном, а анионы индикатора освобождаются и сообщают раствору сине-фиолетовую окраску (при pH > 10,9):

$$\underset{\text{красный}}{MeInd^{+}} + \underset{\text{бесцветный}}{[H_2Y]^{2-}} = \underset{\text{бесцветный}}{[MeY]^{2-}} + \underset{\text{сине-фиолетовый}}{Ind^{-}} + 2H^{+}$$

Мурексид используют для хелатометрического определения ионов кальция, никеля и меди. Комплексы мурексида с ионами бария и магния очень нестойки. При определении кальция титруемый раствор сильно подщелачивают гидроксидом натрия до pH не менее 12.

Индикатором служит свежеприготовленный насыщенный водный раствор мурексида. Иногда вместо не очень устойчивого раствора пользуются твердой смесью мурексида с хлоридом натрия (х.ч.) в соотношении 1:100 (по массе).

Для титрования иногда используют другие индикаторы: пирокатехиновый фиолетовый (ПФ), ксиленовый оранжевый (КО), кислотный хром синий К, сульфосалициловую кислоту и др.

§ 3. СПОСОБЫ ХЕЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Существует несколько способов хелатометрического титрования: прямое и обратное титрование, титрование заместителя.

Прямое титрование. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе водой до метки и берут для титрования определенную (аликвотную) часть пипеткой. Титруют в щелочной среде при pH ≈ 10; это значение pH поддерживают при помощи аммонийной буферной смеси. Для титрования используют стандартный раствор комплексона III. Индикаторами служат хромоген черный специальный ЕТ-00 или мурексид.

При прямом титровании комплексоном III концентрация определяемого катиона сначала понижается постепенно, но вблизи точки эквивалентности падает очень резко. Это позволяет определять конечную точку титрования по мгновенному изменению окраски индикатора. Прямое титрование комплексоном III применяют для определения катионов магния, кальция, стронция, бария, цинка, кобальта(II), никеля(II), меди(II), железа(III) и некоторых других.

Обратное титрование используют, когда прямое титрование невозможно по тем или иным причинам, например, если для определяемого катиона нет подходящего индикатора или комплексообразование протекает слишком медленно.

К анализируемому раствору прибавляют определенный объем стандартного раствора комплексона III, нагревают смесь для завершения реакции, охлаждают и оттитровывают избыток комплексона точным раствором сульфата магния. Конечную точку титрования определяют при помощи индикатора, реагирующего на ионы магния.

Титрование заместителя основано на том, что ионы магния образуют с комплексоном III менее устойчивый комплекс, чем большинство других катионов. Поэтому при смешении катионов определяемого металла (например, кальция) с магниевым комплексом комплексона происходит обменная реакция

$$Ca^{2+} + Na_2[MgY] \rightleftharpoons Na_2[CaY] + Mg^{2+}$$

Поскольку комплекс иона Ca^{2+} с комплексоном устойчивее аналогичного комплекса магния, равновесие реакции смещается вправо.

Выделившиеся ионы магния, т.е. заместители кальция, оттитровывают комплексоном III в присутствии хромогена черного. Вычисляют содержание катионов кальция в растворе.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ *

В практике агрохимического анализа хелатометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в ммоль/л.

Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до pH ≈ 10. Индикатором служит обычно хромоген черный специальный ЕТ-00, образующий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы винно-красного цвета:

$$\underset{\text{винно-красный}}{Ca^{2+} + HInd^{2-} = CaInd^{-}} + H^{+}; \quad \underset{\text{винно-красный}}{Mg^{2+} + HInd^{2-} = MgInd^{-}} + H^{+}$$

Константы устойчивости этих комплексов равны соответственно $2{,}6 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^7$. Но константы устойчивости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с комплексоном III гораздо больше ($3{,}7 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^8$). Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с комплексоном III (при pH 10):

$$\underset{\text{винно-красный}}{CaInd^{-}} + Na_2[H_2Y] = Na_2[CaY] + \underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} + H^{+}$$

$$MgInd^- + Na_2[H_2Y] = Na_2[MgY] + HInd^{2-} + H^+$$

винно-красный синий

В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

Необходимую для определения аммонийную буферную смесь приготовляют в мерной колбе вместимостью 1000 мл, смешивая 100 мл раствора хлорида аммония с массовой долей NH_4Cl 20% со 100 мл раствора аммиака с массовой долей NH_3 20% и доводя объем смеси водой до метки.

Обычно природную воду титруют 0,05 н. раствором комплексона III. Раствор приготовляют из точной навески химически чистого препарата, учитывая, что формула комплексона III $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, а молярная масса эквивалента его в данной реакции равна половине полярной массы ($Z = 2$). Иногда нормальную концентрацию раствора комплексона устанавливают по 0,05 н. раствору сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, приготовленному из фиксанала (или по хлориду кальция).

Ход определения. В колбу для титрования отмерьте пипеткой 100,0 мл исследуемой воды и прилейте 5 мл аммонийной буферной смеси. Прибавляйте по каплям раствор индикатора (хромогена черного) до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски (вместо этого можно внести на конце шпателя 20—30 мг сухой смеси индикатора с хлоридом натрия).

Титруйте воду 0,05 н. раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор комплексона прибавляйте по одной капле, добейтесь, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез. Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Общую жесткость воды (Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 л) вычислите по формуле в ммоль/л:

$$Ж = \frac{cV_1}{V} 1000,$$

где c — нормальная концентрация раствора комплексона III (число эквивалентности $Z = 2$); V_1 — объем рабочего раствора комплексона, затраченный на титрование, мл; V — объем воды (мл), взятый для определения.

Например, на титрование 100,0 мл природной воды пошло в среднем 17,60 мл 0,5022 н. раствора комплексона. Тогда

$$Ж = \frac{0,05022 \cdot 17,60}{100} 1000 = 8,84.$$

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВЫ *

Большое значение имеет хелатометрическое титрование при определении содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в водной вытяжке из почвы, позволяющее судить о содержании в ней водорастворимых соединений кальция и магния.

Сначала, титруя водную вытяжку раствором комплексона III в присутствии хромогена черного, определяют суммарное содержание в ней ионов кальция и магния. Затем находят отдельно содержание кальция, титруя вытяжку комплексоном III в присутствии индикатора мурексида. По разности между результатами этих определений вычисляют содержание магния.

Приготовление водной вытяжки из почвы. Из почвы, измельченной и просеянной через сито с отверстиями 1 мм, возьмите навеску в 50 г (на технохимических весах). Перенесите ее в коническую колбу вместимостью 750 мл, прибавьте 500 мл прокипяченной (для удаления CO_2) дистиллированной воды, закройте пробкой и встряхивайте в течение приблизительно 3 мин.

Профильтруйте водную вытяжку через большой (диаметром 15 см) складчатый фильтр, вставленный в воронку. Если фильтрат окажется мутным, то вторично пропустите его через тот же фильтр. Не забудьте хорошо перемешать фильтрат. Из полученной исходной вытяжки берите необходимые объемы для титрования.

Ход определения. 1. Определение суммарного содержания ионов кальция и магния. 50 мл исходной вытяжки перенесите пипеткой в колбу для титрования, прибавьте 5 мл аммонийной буферной смеси, внесите на конце шпателя 20—30 мг индикатора — хромогена черного специального и титруйте 0,05 н. раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски жидкости в синюю (как и при определении общей жесткости воды). Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Суммарное число ммоль эквивалентов кальция и магния в 1000 мл вытяжки или соответственно в 100 г почвы вычислите по формуле

$$n\,(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = \frac{cV}{V_{водн.\,выт}}\,1000,$$

где c — нормальная концентрация раствора комплексона III; V — объем раствора комплексона, затраченный на титрование, мл; $V_{водн.выт}$ — объем водной вытяжки, взятый для определения, мл.

2. Определение содержания кальция. 50 мл исходной вытяжки перенесите пипеткой в колбу для титрования, прилейте 2,5 мл 2 н. раствора NaOH (или KOH), внесите на конце шпателя 30—40 мг смеси индикатора мурексида с хлоридом натрия. Затем медленно титруйте жидкость 0,05 н. раствором комплексона III до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую, не исчезающую в течение 3 мин. Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Число ммоль эквивалентов кальция в 100 г почвы $n\ (Ca^{2+})$ вычислите по приведенной выше формуле.

3. Вычисляют содержания магния по разности:

$$n\ (Mg^{2+}) = n\ (Ca^{2+} + Mg^{2+}) - n\ (Ca^{2+})$$

При необходимости содержания кальция и магния выражают в миллиграммах на 100 г почвы. Для этого число ммоль эквивалентов Ca^{2+} или Mg^{2+} умножают на молярную массу эквивалента.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МАГНИЯ В КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Хелатометрическим титрованием определяют содержание примесей магния в калийных удобрениях, например в сульфате калия или в калийной соли.

Технический сульфат калия — это продукт переработки каинито-сильвинитовой руды. По техническим условиям он должен содержать не более 1% оксида магния.

Калийная соль смешанная 30%-ная представляет собой смесь хлорида калия, природного сильвинита и каинита. В ней в пересчете на MgO массовых долей Mg от 1,0 до 1,5%.

Калийные удобрения практически не содержат кальция. Поэтому определение магния в них возможно прямым титрованием водных растворов комплексоном III в присутствии хромогена черного специального. Вместо калийных удобрений для анализа могут быть выданы образцы искусственных смесей хлоридов (или сульфатов) калия и магния с различной массовой долей последнего.

Ход определения. Из образца калийного удобрения возьмите на технохимических весах навеску в 2,50 г, перенесите в стакан вместимостью 250 мл, прибавьте 50—75 мл воды, хорошо перемешайте, осторожно нагрейте на электроплитке и кипятите до полного растворения.

Дайте раствору остыть, перенесите его в мерную колбу вместимостью 250 мл, доведите водой до метки, перемешайте. Если раствор будет мутным, то часть его отфильтруйте и используйте для определения. Перенесите пипеткой 25 мл полученного раствора в колбу для титрования, разбавьте водой приблизительно до 100 мл, прибавьте 10 мл аммонийной буферной смеси и 7—10 капель свежеприготовленного индикатора хромогена черного (до винно-красной окраски). Затем медленно титруйте смесь 0,05 н. раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю. Изменение окраски раствора хорошо заметно на белом фоне. Повторите титрование 2—3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Число ммоль эквивалентов магния в 1 л раствора вычислите по формуле

$$n\,(Mg^{2+}) = cV/V_1,$$

где c — нормальная концентрация раствора комплексона III; V — объем рабочего раствора комплексона, затраченный на титрование, мл; V_1 — объем раствора удобрения, взятый для титрования (в данном случае 25,0 мл).

Содержание магния в калийных удобрениях принято пересчитывать на оксид магния. Для вычисления массы оксида магния в навеске удобрения воспользуйтесь формулой

$$m\,(MgO) = n\,(Mg^{2+})\ ЭV,$$

где $Э$ — молярная масса эквивалента оксида магния (20,16 г/моль); V — объем раствора удобрения (0,25 л). Выразите содержание оксида магния в массовых долях (%).

ГЛАВА XXI

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

§ 1. СУЩНОСТЬ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Перманганатометрическое титрование — метод анализа, в котором титрантом служит раствор перманганата калия. В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквива-

лентности первая же избыточная капля раствора перманганата окрашивает титруемую жидкость в розовый цвет. Индикатором в данном случае является перманганат калия. Поэтому обычно при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства и в кислой, и в щелочной (или нейтральной) среде. При титровании кислых растворов Mn(VII), входящий в состав $KMnO_4$, восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{2+}. Например:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{r|r|l} 2 & 1 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ 10 & 5 & Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+} \end{array}$$

Используют кривые окислительно-восстановительного титрования, в частности перманганатометрического титрования. Но если кривые кислотно-основного титрования показывают зависимость степени оттитрованности от pH раствора, то кривые перманганатометрического титрования выражают зависимость потенциала окислительно-восстановительной системы от степени оттитрованности, вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок редокс-потенциала (см. гл. III, § 2).

При титровании в щелочной или нейтральной среде Mn(VII) восстанавливается только до Mn(IV), например:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH = 2MnO(OH)_2\downarrow + 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Cr^{3+} + 8OH^- - 3e^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O$$
$$MnO_4^- + 3H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO(OH)_2 + 4OH^-$$

Образующийся $MnO(OH)_2$ представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной. По этим соображениям титрование перманганатом калия чаще всего проводят в кислых растворах.

Перманганатометрию используют для количественного определения не только восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редкими исключениями, определяют прямым титрованием раствором перманганата. Определяя окислители, пользуются приемом обратного титрования, т.е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известной концентрацией, затем остаток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия и делают расчет.

Вычисление молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей имеет свои особенности. Если в кислотно-основной реакции эквивалентом называют количество вещества, отвечающее одному иону водорода, то в окислительно-восстановительной — одному электрону. Известно, что при окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одних атомов (или ионов) к другим. Именно перераспределением электронов определяются массовые соотношения реагирующих веществ и коэффициенты в уравнениях этих реакций. Поэтому, вычисляя молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей, исходят из числа электронов, приобретаемых или теряемых в реакции одной молекулой вещества. При этом учитывают, что атом водорода может отдавать, а ион H^+ — приобретать только один электрон (гл. III, § 2).

Из приведенного уравнения видно, что в кислой среде каждая молекула $KMnO_4$ приобретает пять электронов. Следовательно, молярная масса эквивалента $KMnO_4$ равна $^1/_5$ молярной массы, т.е. 158,03:5 = 31,61 г/моль. Таким образом для нахождения молярной массы эквивалента окислителя нужно молярную массу его разделить на число электронов, теряемых одной молекулой вещества в рассматриваемой реакции.

Подобно этому молярные массы эквивалентов восстановителей находят делением молярной массы на число электронов, теряемых одной молекулой вещества в реакции. Так, в приведенных уравнениях молярная масса эквивалента сульфата железа(II) равна молярной массе (151,92 г/моль), а сульфата хрома(III) составляет $^1/_6$ молярной массы: 392,22:6 = 65,37 г/моль.

Молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя зависят от реакции, в которой участвует вещество. Если молярная масса эквивалента перманганата калия, взаимодействующего с восстановителем в кислой среде, равна $^1/_5$, то при реакции в щелочной (или нейтральной) среде она составляет уже $^1/_3$ молярной массы: 158,03:3 = = 52,67 г/моль. Ведь реагируя в щелочном растворе, каждая молекула $KMnO_4$ приобретает только три электрона.

Чтобы определить молярную массу эквивалента ($Э$) какого-нибудь вещества, необходимо его молярную массу (M) разделить на число электронов (n), с которым связано участие одной молекулы вещества в данной реакции ($Э = M/n$).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем сущность перманганатометрического титрования? Почему обычно не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?

2. Чему равны молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей в следующих реакциях:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O$$
$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$
$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

3. Навеску $KMnO_4$ 1,8750 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислите нормальную концентрацию раствора для реакции: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

Ответ: а) 0,1187 н.; б) 0,07122 н.

4. Навеску технического железного купороса 5,7700 г растворили и довели объем раствора водой до 250 мл. На титрование 25,00 мл раствора пошло в среднем 19,34 мл раствора $KMnO_4$ с титром 0,003100 г/мл. Вычислите массовую долю (%) $FeSO_4$ в техническом продукте.

Ответ: 50,0%.

5. К 20,00 мл раствора хлорида кальция прилили избыток раствора оксалата аммония, полученный осадок отфильтровали, промыли и обработали разбавленной серной кислотой:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + H_2C_2O_4$$

Освободившуюся при этом щавелевую кислоту оттитровали 0,1 н. раствором $KMnO_4$, которого пошло 24,50 мл. Вычислите титр и нормальную концентрацию раствора $CaCl_2$.

Ответ: 0,01359 г/мл и 0,1225 н.

§ 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТИЗИРОВАННОГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески: продажный перманганат калия содержит ряд примесей. Кроме того, концентрация перманганата калия, переведенного в раствор, заметно понижается, так как он расходуется на взаимодействие с аммиаком, органическими веществами и другими восстановителями, присутствующими в воде. Поэтому нормальную концентрацию раствора перманганата калия устанавливают обычно лишь через 5—7 дней после его приготовления. Исходными веществами для стандартизации его служат свежеперекристаллизованная щавелевая кислота $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ или ее соли $Na_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$.

Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты. Перман-

ганат калия взаимодействует с щавелевой кислотой в сернокислой среде по уравнению

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Аналогично взаимодействует он и с оксалатами:

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

В этих реакциях окисляются анионы $C_2O_4^{2-}$. Каждый из них, теряя 2 электрона, превращается в две электронейтральные молекулы CO_2. Зато Mn(VII), наоборот, приобретая 5 электронов, восстанавливается до Mn(II):

$$\begin{array}{r|l} 5 & C_2O_4^{2-} - 2e^- = 2CO_2 \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

Очевидно, молярная масса эквивалента щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, которой мы воспользуемся как стандартным веществом, равна $^1/_2$ молярной массы, т.е. 126,07:2 = 63,04 г/моль. Для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора нужно взять: $63{,}04 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}1 = 0{,}3152$ г щавелевой кислоты.

Возьмите навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ на аналитических весах, растворите ее в мерной колбе вместимостью 100 мл, доведите объем раствора водой до метки и тщательно перемешайте. Вычислите титр и нормальную концентрацию исходного раствора щавелевой кислоты. Допустим, что навеска щавелевой кислоты составила 0,2988 г, тогда

$$T = 0{,}2988/100 = 0{,}002988 \text{ г/мл},$$

а нормальная концентрация

$$c = 0{,}002988 \cdot 1000/63{,}04 = 0{,}04741.$$

Приготовление 500 мл приблизительно 0,05 н. раствора перманганата калия. Нормальную концентрацию раствора перманганата устанавливают по реакции, протекающей в кислой среде. В этом случае молярная масса эквивалента $KMnO_4$ равна 158,03:5 = 31,61 г/моль. Теоретически для приготовления 0,5 л 0,05 н. раствора следовало бы взять: $31{,}61 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}5 = 0{,}7903$ г $KMnO_4$. Но, учитывая, что продажный препарат не совсем чист и, кроме того, часть перманганата расходуется на окисление присутствующих в воде восстановителей, отвесьте на технохимических весах 0,8 г $KMnO_4$. Навеску растворите в 500 мл воды следующим образом. Приливайте в стакан с навеской небольшие порции горячей воды, время от времени сливая жидкость с кристаллов

в специально приготовленную склянку. Растворение ускоряйте путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, прилейте к нему оставшуюся воду, тщательно перемешайте, закройте пробкой, оберните черной бумагой и оставьте стоять. При хранении раствора на свету происходит разложение перманганата калия:

$$4KMnO_4 + 6H_2O = 4MnO(OH)_2\downarrow + 4KOH + 3O_2\uparrow$$

Тот же осадок $MnO(OH)_2$ выделяется в результате взаимодействия перманганата с восстановителями.

Через 5—7 дней раствор, титр которого станет постоянным, осторожно слейте сифоном с осадка в другую склянку. Он нуждается еще в установке нормальной концентрации по исходному веществу.

Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте. Хорошо вымытую бюретку с краном промойте раствором перманганата калия и подготовьте к титрованию.

Ополосните пипетку раствором щавелевой кислоты и перенесите 10,00 мл его в коническую колбу. Прибавьте 8—10 мл 2 н. серной кислоты, нагрейте до 70—80°C (не допуская кипения, при котором щавелевая кислота разлагается) и горячий раствор титруйте перманганатом калия.

Раствор перманганата калия приливайте медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости. Каждую следующую каплю добавляйте лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Первоначально обесцвечивание перманганата будет происходить медленно, но затем по мере образования сульфата марганца, играющего роль катализатора, оно ускорится. Титрование прекратите, когда избыточная капля перманганата сообщит раствору бледную розовую окраску, не исчезающую в течение 1—2 мин. Объемы раствора перманганата калия отсчитывайте по верхнему краю мениска, так как нижний плохо виден. Повторите титрование 2—3 раза, из сходящихся отсчетов возьмите среднее и вычислите нормальную концентрацию раствора перманганата калия.

Например, если на титрование 10,00 мл 0,04741 н. раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 9,15 мл раствора перманганата калия, то нормальная концентрация его

$$c\,(KMnO_4) = 0{,}04741 \cdot 10{,}00/9{,}15 = 0{,}05181.$$

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(II) В РАСТВОРЕ СОЛИ МОРА*

Определение содержания Fe^{2+} в растворах считают одним из важнейших применений перманганатометрии. Рассмотрим перманганато-

метрическое определение Fe^{2+} в растворе соли Мора, имеющей состав $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ или $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. При титровании перманганатом раствора этой соли в кислой среде происходит реакция

$$2KMnO_4 + 10(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 10(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{r|r|l} 10 & 5 & Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \\ 2 & 1 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

В данном случае молярная масса эквивалента соли Мора равна ее молярной массе. Поэтому и молярная масса эквивалента железа равна 55,85 г/моль.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора соли Мора, доведите объем его водой до метки и перемешайте.

Ополосните полученным раствором пипетку, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, подкислите 8—10 мл 2 н. H_2SO_4 и на холоду (при нагревании Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+}) титруйте раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей при встряхивании в течение 1—2 мин. Повторите титрование несколько раз, возьмите среднее из отсчетов и вычислите массу железа в анализируемом растворе.

Допустим, что на титрование 10,00 мл раствора соли Мора пошло в среднем 12,50 мл 0,05181 н. раствора перманганата. Тогда нормальная концентрация раствора соли Мора

$$c = 0{,}05181 \cdot 12{,}50/10{,}00 = 0{,}06476.$$

Умножив нормальную концентрацию на молярную массу эквивалента железа (55,85 г/моль), мы нашли бы содержание его в 1 л раствора. Но анализировались лишь 100 мл раствора. Содержание железа в них будет равно: $0{,}06476 \cdot 55{,}85 \cdot 0{,}1 = 0{,}1615$ г.

Определение имеет большое практическое значение, так как соли железа(II) используют в сельском хозяйстве.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРЕ

Катион Ca^{2+} не реагирует с перманганатом калия. Поэтому количество его нельзя определять непосредственным титрованием раствора перманганатом. Определение выполняют косвенным методом.

Из анализируемого раствора ионы Ca^{2+} осаждают действием щавелевой кислоты или оксалата, как и в гравиметрическом анализе:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

Осадок оксалата кальция отфильтровывают, промывают и обрабатывают горячей разбавленной серной кислотой. При этом в раствор переходит эквивалентное кальцию количество щавелевой кислоты:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

Щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия:

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

При вычислении надо иметь в виду, что молярная масса эквивалента $H_2C_2O_4$ в данном случае равна $^1/_2$ молярной массы, а молярная масса эквивалента Ca^{2+} 20,04 г/моль.

Результаты определений зависят от полноты промывания осадка оксалата кальция. Ведь если в осадке останется оксалат аммония, то количество ионов $C_2O_4^{2-}$, титруемых впоследствии перманганатом, уже не будет эквивалентно количеству кальция. В то же время оксалат кальция заметно растворим даже в холодной воде и излишнее промывание его недопустимо. Кроме того, неправильные результаты могут получиться, если не весь осадок оксалата кальция будет разложен серной кислотой.

Ход определения. В химический стакан возьмите для анализа немного раствора соли кальция (содержащего ~ 0,05 г). Прибавьте к нему 5—6 мл 1 н. раствора щавелевой кислоты и нагрейте смесь до кипения. Затем, добавив 2—3 капли метилового оранжевого, медленно нейтрализуйте жидкость гидроксидом аммония до перехода красной окраски индикатора в желтую. Содержимому стакана дайте постоять до тех пор, пока осадок оксалата кальция соберется на дне. После этого профильтруйте прозрачный раствор через фильтр "синяя лента", 2—3 раза промойте осадок в стакане холодной дистиллированной водой путем декантации, перенесите его на фильтр, 1—2 раза ополосните водой дно и стенки стакана. На фильтре осадок промойте 5—6 раз небольшими порциями холодной воды.

Затем наклоните воронку над стаканом, в котором производилось осаждение, и смойте в него основную часть осадка. Установите воронку в штативе и несколько раз пропустите через фильтр по 5—10 мл горячей разбавленной (1:5) серной кислоты. Фильтрат собирайте в тот же стакан с осадком. Содержимое стакана хорошо перемешайте и нагрейте до полного разложения оксалата кальция.

Горячую жидкость титруйте раствором перманганата калия до появления слабой розовой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин (так же, как и при установке нормальной концентрации раствора перманганата калия по щавелевой кислоте).

Массу Ca^{2+} в исследуемом растворе вычислите по формуле

$$m = c\,(KMnO_4)\,V\,(KMnO_4)\;0{,}001 \cdot Э\,(Ca),$$

где $c\,(KMnO_4)$ — нормальная концентрация раствора $KMnO_4$; $V\,KMnO_4$ — объем его; $Э$ (Ca) — молярная масса эквивалента Ca^{2+}.

Если на титрование выделившейся щавелевой кислоты пошло 22,75 мл 0,05181 н. раствора перманганата калия, то получим

$$m\,(Ca) = 0{,}05181 \cdot 22{,}75 \cdot 0{,}001 \cdot 20{,}04 = 0{,}02362 \text{ г}.$$

Иногда это определение выполняют иначе. Осаждают Ca^{2+} отмеренным объемом раствора оксалата аммония известной концентрации. Оставшиеся ионы $C_2O_4^{2-}$ оттитровывают перманганатом. Затем находят массу $(NH_4)_2C_2O_4$, прореагировавшую с Ca^{2+}, а по ней и массу самого кальция. Однако этот метод менее точен.

Перманганатометрию широко используют для определения Ca^{2+} в вытяжках из биологических материалов, для определения содержания водорастворимых соединений кальция в почве.

ГЛАВА XXII

ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

§ 1. СУЩНОСТЬ ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Дихроматометрическое титрование — один из методов окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя[1]. При действии на восстановители дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ приобретает шесть электронов и восстанавливается до Cr^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Следовательно, молярная масса эквивалента дихромата калия равна $^1/_6$ молярной массы. Из уравнения реакции видно, что восстановление анионов $Cr_2O_7^{2-}$ до катионов Cr^{3+} происходит в присутствии ионов H^+.

---

[1] Иногда в качестве окислителя используют хромат калия K_2CrO_4.

Поэтому титруют дихроматом в кислой среде. Окислительно-восстановительный потенциал системы $Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+}$ составляет 1,36 В при $[H^+] = 1$ моль/л. Следовательно, в кислой среде дихромат калия является сильным окислителем. Поэтому дихроматометрию успешно применяют для определения почти всех восстановителей, определяемых перманганатометрически. Дихроматометрия имеет даже некоторые преимущества перед перманганатометрией.

Дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией. Поэтому стандартный раствор его приготовляют растворением точной навески. Растворы дихромата калия чрезвычайно устойчивы при хранении в закрытых сосудах; он не разлагается даже при кипячении подкисленного раствора и практически не изменяется при стоянии раствора.

Кроме того, дихромат калия труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами. Поэтому он не окисляет случайные примеси органических веществ. Этим также обусловливается постоянство его титра в растворе. Дихромат калия не окисляет (без нагревания) хлорид-ионы. Это позволяет титровать им восстановители в присутствии HCl.

Индикатором при дихроматометрическом титровании чаще всего служит *дифениламин*, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата. Дифениламин относится к группе так называемых *редокс-индикаторов* (*окислительно-восстановительных индикаторов*). Они представляют собой окислительно-восстановительные системы, изменяющие окраску при переходе восстановленной формы в окисленную, или наоборот.

Если обозначить окисленную форму индикатора $Ind_{окисл}$, восстановленную форму $Ind_{восст}$, а число передаваемых электронов n, то превращение одной формы такого индикатора в другую можно изобразить схемой

$$Ind_{окисл} \rightleftharpoons Ind_{восст} - ne^-$$

Каждый окислительно-восстановительный индикатор характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом. Для дефениламина он составляет +0,76 В. Окисленная форма дифениламина окрашена в синий цвет, а восстановленная — бесцветна.

К редокс-индикаторам кроме дифениламина относятся ферроин, дифениламиносульфонат натрия, фенилантраниловая кислота и др.

Дихроматометрически определяют ионы Fe^{2+} в растворах HCl или в сернокислых растворах. Хлорид-ионы не мешают определению, если концентрация их не превышает 1 моль/л.

Однако при титровании солей Fe^{2+} дихроматом в растворе накапли-

ваются катионы Fe^{3+}, окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ повышается и дифениламин окисляется. Поэтому синяя окраска может появиться, когда точка эквивалентности еще не достигнута.

Чтобы понизить окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, к раствору кроме дифениламина и хлороводородной кислоты прибавляют еще ортофосфорную кислоту. Последняя маскирует мешающие ионы Fe^{3+}, связывая их в прочный бесцветный комплекс $Fe(HPO_4)^+$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. На чем основано дихроматометрическое титрование восстановителей?

2. Чему равна молярная масса эквивалента дихромата калия при взаимодействии его с железом(II)?

3. В чем преимущества дихромата калия перед перманганатом калия?

4. В чем дихроматометрическое титрование уступает перманганатометрическому?

5. Что такое редокс-индикаторы?

6. Как производят хроматометрическое определение железа(II)? Что при этом служит индикатором? Зачем к раствору прибавляют ортофосфорную кислоту?

§ 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

Стандартный раствор готовят растворением точной навески дихромата калия (х.ч.) в мерной колбе. Дихромат калия должен быть предварительно перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150°С.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,1 н. стандартного раствора дихромата калия. Выше было отмечено, что при взаимодействии с восстановителями в кислой среде дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ приобретает шесть электронов. Следовательно, молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ равна 294,20:6 = 49,03 г/моль и для приготовления 0,1 л 0,1 н. раствора потребуется 49,03·0,1·0,1 = 0,4903 г дихромата калия.

Возьмите в маленькую пробирку около 0,5 г свежеперекристаллизованного дихромата калия и взвесьте на аналитических весах. С помощью воронки перенесите содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдите массу навески.

Растворите навеску дихромата калия в дистиллированной воде, уберите воронку и, пользуясь пипеткой, доведите объем раствора в колбе до метки. Вычислите титр и нормальную концентрацию раствора дихромата калия.

Допустим, что навеска дихромата калия составила 0,4916 г. Тогда титр раствора

$$T = m/V = 0{,}4916/100 = 0{,}004916 \text{ г/мл},$$

а нормальная концентрация

$$c = 0{,}004916 \cdot 1000/49{,}03 = 0{,}1003.$$

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) В РАСТВОРЕ

Дихроматометрически железо определяют главным образом в рудах, сплавах, шлаках и других материалах. Однако при растворении их железо частично переходит в ионы Fe^{3+}. Поэтому перед определением приходится восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+}. Достигается это действием металлов (или их амальгам), например действием металлического цинка:

$$2Fe^{3+} + Zn = 2Fe^{2+} + Zn^{2+}$$

Избыток цинка удаляют из раствора фильтрованием (например, через вату). Сущность реакции, используемой для дихроматометрического определения Fe^{2+}, можно выразить уравнением

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Определение состоит в прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ 6 & Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \end{array}$$

К исследуемому раствору прибавляют серную кислоту для поддержания высокой кислотности среды и фосфорную кислоту для связывания накапливающихся ионов Fe^{3+}, которые могут преждевременно переводить дифениламин в окисленную (окрашенную) форму.

Подготовка к анализу руды или сплава занимает очень много времени. Поэтому познакомимся только с дихроматометрическим определением Fe^{2+} в готовом растворе соли железа(II).

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите

немного раствора, в котором все железо предварительно восстановлено до железа(II). Доведите объем раствора водой до метки и хорошо перемешайте.

Ополосните полученным раствором пипетку, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, прибавьте 1—2 капли (не больше!) раствора дифениламина[1], 3 мл ортофосфорной кислоты (пл. 1,7 г/см^3) и 5 мл разбавленной (1:4) серной кислоты.

Титруйте полученную смесь из бюретки стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой (не исчезающей при встряхивании) сине-фиолетовой окраски раствора. Повторите титрование несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов. Вычислите массу железа в анализируемом растворе.

Допустим, что на титрование 10,00 мл раствора соли железа(II) расходовалось в среднем 8,25 мл 0,1003 н. раствора дихромата калия. Тогда нормальная концентрация соли

$$c = 0{,}1003 \cdot 8{,}25/10{,}00 = 0{,}08275.$$

Молярная масса эквивалента железа при дихроматометрическом титровании равна 55,85 г/моль. Поэтому масса Fe^{2+} в 0,1 л анализируемого раствора составит

$$m\,(\mathrm{Fe}) = 0{,}08275 \cdot 55{,}85 \cdot 0{,}1 = 0{,}4624 \text{ г}.$$

В сельскохозяйственном анализе дихроматометрически определяют содержание Fe^{2+} в его солях, используемых как ядохимикаты.

ГЛАВА XXIII

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

§ 1. СУЩНОСТЬ ИОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Атомы иода, как и других галогенов, обладают свойством отнимать электроны у веществ-восстановителей. Поэтому элементарный иод обычно ведет себя в реакциях как окислитель:

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$

---

[1] Раствор с массовой долей дифениламина 1% в концентрированной серной кислоте (пл. 1,84 г/см^3).

Анионы I^-, наоборот, легко отдают свои электроны веществам-окислителям и, следовательно, являются в реакциях восстановителями:

$$2I^- - 2e^- = I_2$$

Эти свойства иода и его ионов I^- лежат в основе иодометрии[1].

Известно, что свободный иод окрашивает крахмал в синий цвет. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать иодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля иода вызовет неисчезающую синюю окраску. Можно поступить и наоборот, т.е. к раствору иода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель. В этом случае точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию синей окраски.

Иодометрическое определение восстановителей широко применяют в титриметрическом анализе. Например, при действии иодом на тиосульфат натрия происходит реакция:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$$\begin{array}{c|c} 1 & 2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-} \\ 2 & I_2 + 2e^- = 2I^- \end{array}$$

Молекула иода I_2 отнимает по одному электрону у двух ионов $S_2O_3^{2-}$ и окисляет их до тетратионат-иона $S_4O_6^{2-}$ (аниона тетратионовой кислоты $H_2S_4O_6$). Атомы иода восстанавливаются за счет этого до ионов I^-. Зная нормальную концентрацию раствора иода и затраченный на титрование объем, вычисляют массу тиосульфата натрия в анализируемой жидкости. С помощью раствора иода определяют также содержание других восстановителей: мышьяковистой, сернистой и сероводородной кислот, их солей, хлорида олова(II) и др.

При иодометрическом определении окислителей поступают иначе. К исследуемому раствору прибавляют избыток иодида калия, из которого окислитель выделяет строго эквивалентное количество свободного иода. Последний оттитровывают раствором восстановителя в присутствии крахмала и вычисляют содержание окислителя.

Если к подкисленному раствору перманганата калия, т.е. сильного окислителя, добавить иодид калия, то произойдет следующая реакция:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{c|c|c} 2 & 1 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ 10 & 5 & I^- - e^- \longrightarrow I^0 \end{array}$$

---

[1] Методы, основанные на прямом окислении веществ раствором иода, называют иодиметрическими.

В ходе ее перманганат окисляет ионы I^- до эквивалентного количества иода I_2. Иод оттитровывают тиосульфатом натрия и вычисляют нормальную концентрацию раствора перманганата калия. Этот путь используют также и для определения других окислителей: "активного" хлора в хлорной извести, брома в природных водах, меди в ее солях, рудах и сплавах, хрома в хроматах и дихроматах, марганца в его соединениях и т.п.

Таким образом, при иодометрических определениях применяют раствор иода для прямого титрования восстановителей и раствор тиосульфата натрия для определения окислителей (и для обратного титрования восстановителей).

Иодометрически определяют и содержание кислот в растворах, например:

$$6HCl + 5KI + KIO_3 = 3I_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Количество свободного иода, выделившееся в результате реакции, эквивалентно израсходованным ионам H^+. Поэтому, оттитровав иод тиосульфатом, вычисляют нормальную концентрацию (или количество) хлороводородной кислоты.

Косвенный способ иодометрического определения окислителей и кислот называют *методом замещения*, так как при этом вещества, не взаимодействующие с раствором тиосульфата натрия, замещают эквивалентным количеством иода, который и титруют.

Преимущество иодометрических определений перед другими состоит в большой точности, которая обусловлена высокой чувствительностью используемого индикатора (крахмала). Однако иодометрия имеет и особенности, ограничивающие ее применение. При повышении температуры иод улетучивается, синяя окраска крахмала, обусловленная присутствием молекул I_2, исчезает при нагревании раствора. Поэтому иодометрические определения выполняют только на холоду.

Недопустимо титрование иодом и сильнощелочных растворов. Взаимодействуя со щелочами (и карбонатами щелочных металлов), он образует соединения, не действующие на крахмал:

$$3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

Кроме того, крахмал адсорбирует значительные количества иода и очень медленно отдает их в раствор. Поэтому, чтобы избежать ошибки при титровании иода тиосульфатом, крахмал прибавляют в самом конце, когда иода в растворе остается мало и бурая жидкость становится бледно-желтой.

Некоторые из реакций иодометрии обратимы, т.е. не идут до конца. Однако, изменяя концентрацию H^+, можно как бы заставить их проте-

кать в нужном направлении (гл. III, § 2). При этом повышение концентрации ионов H^+ нередко увеличивает скорость окисления I^- до молекул I_2. Если она недостаточна, то для завершения реакции смесь окислителя с раствором иодида калия оставляют на 10—15 мин и лишь после этого титруют тиосульфатом.

При иодометрическом определении окислителей иодида калия берут в несколько раз больше, чем требуется по уравнению, не только для того, чтобы сместить равновесие реакции в нужном направлении. Дело в том, что получающийся свободный I_2 мало растворим в воде и может выпасть в осадок. В присутствии же избытка иодида калия этого не происходит, так как иод растворяется в иодиде с образованием комплексного соединения — *полииодида калия*:

$$I_2 + KI \rightleftharpoons K[I_3]$$

В процессе титрования тиосульфатом равновесие этой реакции смещается влево, полииодид постепенно разлагается, посылая в раствор все новые молекулы иода.

Нормальную концентрацию раствора тиосульфата натрия можно установить по навеске химически чистого иода. Однако получение его сублимацией затруднительно. Обычно ее устанавливают по перманганату или дихромату калия и другим окислителям. Нормальную концентрацию раствора иода устанавливают по титрованному раствору тиосульфата натрия.

Располагая стандартизированным раствором перманганата калия, можно принять следующий порядок работ. Сначала готовят раствор тиосульфата натрия и устанавливают нормальную концентрацию титрованием иода, выделенного из раствора иодида калия определенным объемом раствора перманганата калия. Затем готовят раствор иода и устанавливают нормальную концентрацию его по $Na_2S_2O_3$. Имея оба рабочих раствора, определяют количество какого-либо восстановителя.

§ 2. КРАХМАЛ КАК ИНДИКАТОР ИОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Крахмал не растворяется в воде. Однако нагреванием взвеси его до кипения удается получить коллоидный раствор, который и используют в иодометрии. Чувствительность крахмала к водному раствору иода довольно велика, но она еще более увеличивается в присутствии иодида калия. Поэтому считают, что крахмал образует адсорбционное соединение синего цвета в присутствии полииодид-иона $[I_3]^-$. С повы-

шением температуры чувствительность иод-крахмальной реакции сильно снижается.

Как уже говорилось, крахмал добавляют к раствору в конце титрования, когда почти весь иод оттитрован. Объясняется это не только тем, что крупные сгустки крахмала медленно отдают адсорбированный иод и плохо обесцвечиваются тиосульфатом. Помимо этого крахмал обладает свойством частично восстанавливать некоторые окислители. При титровании же восстановителей, например хлорида железа(II), раствором иода крахмал приливают с самого начала.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. На чем основано иодометрическое определение восстановителей, окислителей и кислот?

2. Чему равна молярная масса эквивалента тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с иодом?

3. Перечислите условия, соблюдение которых обязательно при иодометрическом титровании.

4. К 25,00 мл раствора H_2S прибавили 50,00 мл 0,01960 н. раствора иода. На последующее титрование избытка I_2, не вошедшего в реакцию, пошло 11,00 мл 0,02040 н. раствора $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л анализируемого раствора?

Ответ: 0,5150 г.

§ 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТИЗИРОВАННОГО РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Получить титрованный раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворением точной навески невозможно, так как кристаллы его выветриваются на воздухе. Поэтому сначала готовят раствор с приблизительной нормальной концентрацией, а затем стандартизируют его по какому-нибудь окислителю.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия. Молярную массу эквивалента $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ определяют по его реакции с иодом (гл. XXIII, § 1), в которой каждая молекула тиосульфата теряет один электрон. Следовательно, молярная масса эквивалента $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ равна его молярной массе, т.е. 248,21 г/моль. Для приготовления 0,1 л приблизительно 0,05 н. раствора требуется $248{,}21 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}1 = 1{,}241$ г тиосульфата натрия.

На технохимических весах возьмите навеску тиосульфата натрия около 1,2—1,3 г и перенесите ее в мерную колбу вместимостью 100 мл.

В водных растворах тиосульфат разлагается под действием кислорода воздуха и угольной кислоты:

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2S\downarrow$$
$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHSO_3 + NaHCO_3 + S\downarrow$$

Особенно интенсивно идет разложение его на солнечном свету и в присутствии микроорганизмов. Поэтому растворите навеску в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Для большей устойчивости титра добавьте к раствору 0,1 г карбоната натрия. Колбу с раствором закройте пробкой и оберните черной бумагой для защиты от света. Чтобы титр тиосульфата натрия стабилизировался, оставьте раствор до следующего занятия.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по перманганату калия. В коническую колбу возьмите сначала 10—15 мл раствора с массовой долей иодида калия 10%, затем 10—15 мл раствора с массовой долей серной кислоты 20% и, наконец, точно (с помощью пипетки или бюретки) 10,00 мл стандартизированного раствора перманганата калия. В результате реакции выделяется свободный иод:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Накрыв колбу стеклом и защитив от прямых солнечных лучей, оставьте ее на 5 мин для завершения реакции. После этого разбавьте смесь 100 мл воды и медленно при перемешивании приливайте из бюретки раствор тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски жидкости в соломенно-желтую. Добившись этого, прибавьте 3 мл крахмала и продолжайте титровать раствором тиосульфата. Когда окраска жидкости станет чисто синей, осторожно прибавляйте тиосульфат натрия, взбалтывая содержимое колбы после каждой прибавленной капли. Окраска крахмала должна обесцветиться от одной избыточной капли тиосульфата. Повторив титрование 2—3 раза, возьмите среднее из сходящихся отсчетов.

Приступая к вычислению, учтите, что 1 эквивалент $KMnO_4$ выделяет при реакции 1 эквивалент I_2 и на титрование последнего расходуется также 1 эквивалент $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Таким образом, количества $KMnO_4$ и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ оказываются эквивалентными, хотя эти вещества непосредственно не реагируют друг с другом. Это позволяет сделать вычисление по уравнению $N_1 V_1 = N_2 V_2$.

Допустим, что на 10,00 мл 0,05181 н. раствора перманганата калия после выделения эквивалентного количества иода пошло в среднем 10,66 мл раствора тиосульфата натрия. Тогда

$$c\,(Na_2S_2O_3) = 10{,}00 \cdot 0{,}05181/10{,}66 = 0{,}04881.$$

§ 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТИЗИРОВАННОГО РАСТВОРА ИОДА

Для иодометрического титрования восстановителей необходим стандартизированный раствор иода. Стандартизируют его по тиосульфату натрия.

Приготовление 100 мл приблизительно 0,05 н. раствора иода. Взаимодействуя с $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, каждая молекула I_2 присоединяет два электрона. Поэтому молярная масса эквивалента иода составляет $^1/_2$ молярной массы, т.е. 253,82:2 = 126,91 г/моль.

Для приготовления 0,1 л 0,05 н. раствора нужно взять $126{,}91 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}1 = 0{,}6346$ г иода.

Отвесьте на технохимических весах 0,65 г иода, перенесите навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, прилейте туда же 10 мл раствора с массовой долей иодида калия 25% (в котором иод растворяется лучше, чем в воде) и доведите объем жидкости водой до метки. Тщательно перемешайте раствор.

Стандартизация раствора иода по тиосульфату натрия. Чистую бюретку ополосните раствором тиосульфата и подготовьте ее к титрованию. Пипетку промойте раствором иода. Отмерьте в коническую колбу 10,00 мл раствора иода и титруйте его раствором тиосульфата натрия. Когда бурая окраска жидкости сменится соломенно-желтой, прибавьте 2 мл крахмала и продолжайте титровать. Появившееся синее окрашивание должно обесцветиться от одной избыточной капли тиосульфата. Повторите титрование несколько раз, возьмите среднее из сходящихся отсчетов и вычислите нормальную концентрацию раствора иода.

Например, если на титрование 10,00 мл раствора иода пошло в среднем 9,70 мл 0,04841 н. раствора тиосульфата натрия, то нормальная концентрация

$$c = 9{,}70 \cdot 0{,}04841/10{,}00 = 0{,}04696.$$

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В РАСТВОРЕ*

Иодометрически определяют Cu^{2+} в медьсодержащих сельскохозяйственных ядах, а также при анализе сплавов и руд в металлургической промышленности. По точности иодометрическое определение меди не уступает электрохимическому. Оно основано на взаимодействии катионов Cu^{2+} с анионами I^- по уравнению

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$$

При этом ионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^{+} с выделением эквивалентного количества свободного иода. Последний и титруют раствором тиосульфата натрия.

Реакция протекает количественно из-за образования малорастворимого иодида меди(I) CuI. Течению реакции способствует избыток иодида калия. Для предотвращения протолиза соли меди анализируемый раствор подкисляют.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора сульфата меди. Подкислите раствор 3 мл 2 н. серной кислоты, доведите объем его водой до метки и хорошо перемешайте.

В коническую колбу для титрования отмерьте цилиндром 10,0 мл раствора с массовой долей иодида калия 20%. Перенесите туда же пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора соли меди. Накройте колбу часовым стеклом и поставьте в темное место приблизительно на 10 мин для завершения реакции.

Побуревшую от выделившегося иода жидкость титруйте из бюретки тиосульфатом натрия до тех пор, пока окраска станет соломенно-желтой. После этого прибавьте 3 мл крахмала и продолжайте титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата.

Повторите титрование несколько раз, возьмите среднее из сходящихся отсчетов, самостоятельно вычислите нормальную концентрацию раствора сульфата меди и массу меди в 100 мл анализируемого раствора. Учтите, что молярная масса эквивалента $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равна 249,7 г/моль, а меди — 63,54 г/моль.

Если для определения взять навеску медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, то можно вычислить также содержание меди в процентах и рассчитать относительную ошибку.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В ХЛОРОКСИДЕ МЕДИ(II)

Хлороксид меди(II) — $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ — выпускается в виде смачивающегося порошка (для опрыскивания) или дуста (для опыливания) зеленого цвета. Он практически не растворим в воде, но легко растворяется в серной, хлороводородной и азотной кислотах.

Идометрическое определение содержания меди в хлороксиде меди принципиально не отличается от определения меди в растворе ее сульфата. Различия состоят только в технике определения.

Ход определения. Точную навеску хлороксида меди(II) — около

0,2 г, взятую на аналитических весах, перенесите в коническую колбу, прилейте 200 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, добавьте 1 г иодида калия и 20 мл уксусной кислоты с массовой долей 40%. Перемешайте содержимое колбы, накройте часовым стеклом и оставьте на 10 мин для завершения реакции.

Пробуревшую от выделившегося иода смесь титруйте из бюретки 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Прилейте 3 мл крахмала и продолжайте титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата. Повторите определение несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов титрования. Вычислите массовую долю (%) меди в хлороксиде меди(II) по формуле

$$\omega\,(\mathrm{Cu}),\% = V\,100 \cdot 0{,}006357/m,$$

где V — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование; m — навеска хлороксида меди(II); 0,006357 — коэффициент для пересчета результатов титрования иода на медь.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИТА В РАСТВОРЕ

В нейтральном или щелочном растворе перманганат не действует на нитриты, но в кислой среде легко окисляет нитрит до нитрата:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 5 & NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2H^+ \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

Подкислять раствор нитрита недопустимо, так как при этом образуются летучие оксиды NO и NO_2, поэтому подкисляют раствор перманганата калия и к определенному объему его, взятому в избытке, приливают известный объем раствора нитрита натрия. По завершении этой реакции, идущей довольно медленно, к смеси добавляют иодид калия, который избыточным перманганатом окисляется до свободного иода. Последний оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Ход определения. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите немного раствора нитрита натрия, разбавьте водой до метки и хорошо перемешайте.

В коническую колбу налейте из бюретки 40 мл раствора перманганата калия, подкислите его 15 мл 2 н. серной кислоты и внесите пи-

петкой 20 мл приготовленного раствора нитрита натрия. Для завершения реакции закройте колбу пробкой и осторожно взбалтывайте 10 мин.

Затем к раствору содержащему избыток перманганата калия, прибавьте 2 г твердого иодида калия, перемешайте смесь и дайте колбе постоять 3—5 мин.

Разбавьте раствор 100 мл дистиллированной воды, прилейте 3 мл крахмала и титруйте выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания синей окраски. Расход раствора тиосульфата на это титрование обозначьте через V_1.

В другую коническую колбу налейте из бюретки 40 мл раствора перманганата калия, прибавьте 15 мл 2 н. серной кислоты и 2 г иодида калия, перемешайте, оставьте смесь на 3—5 мин. После этого разбавьте смесь 100 мл воды, прибавьте 3 мл крахмала и оттитруйте раствором тиосульфата натрия. Расход тиосульфата натрия на титрование (без участия нитрита) обозначьте через V_2. Объем раствора тиосульфата натрия, эквивалентный взятому объему раствора нитрита, будет равен $V_2 - V_1$. Зная, что молярная масса эквивалента $NaNO_2$ равна $^1/_2$ молярной массы, вычислите титр тиосульфата натрия по нитриту натрия:

$$T\,(Na_2S_2O_3/NaNO_2) = Э\,(NaNO_2)\ c\,(Na_2S_2O_3)/1000,\ г/мл,$$

где $Э$ — молярная масса эквивалента $NaNO_2$.

Массу нитрита натрия во взятом для анализа объеме раствора вычислите по формуле

$$m = T\,(Na_2S_2O_3/NaNO_2)(V_2 - V_1).$$

Определите массу нитрита натрия во всем исследуемом растворе.

§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ХЛОРА В ВОДЕ

Определение основано на свойстве хлора вытеснять эквивалентное количество свободного иода из иодидов:

$$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$$

По расходу раствора тиосульфата натрия на титрование иода легко вычислить содержание свободного хлора в воде.

Ход определения. Отмерьте пипеткой 20 мл водопроводной воды в коническую колбу, прибавьте 10—15 мл раствора с массовой долей иодида калия 10%, титруйте выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Добавьте 1 мл крахмала и синий раствор дотитруйте до обесцвечивания от одной избыточной капли тиосульфата натрия. Титрование повторите несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов. Содержание хлора (в г на 1 л воды) вычислите по формуле

$$m = T\,(Na_2S_2O_3/NaNO_2)\,V\,50,$$

где $T\,(Na_2S_2O_3/Cl)$ — титр раствора тиосульфата натрия по хлору; V — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; 50 — коэффициент для пересчета на 1 л воды.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГЛАВА XXIV

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

§ 1. ЗНАЧЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ, ИХ ПРЕИМУЩЕСТВА

Химические методы анализа не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты веществ. Все вещества представляют собой как бы растворы примесей в основном компоненте. Поэтому получить абсолютно чистое вещество практически невозможно, так как в нем тотчас происходит "растворение" компонентов окружающей среды, т.е. примесей. Иначе говоря, небольшое количество абсолютно чистого вещества может существовать лишь очень ограниченное время. Поэтому в технике вещество считают чистым, если повторная очистка не изменяет его физических свойств.

В аналитической химии чистым называют вещество, в котором современными методами не удается обнаружить примеси. Например, спектрально чистыми называют металлы, в которых примеси не обнаруживаются при помощи спектрального анализа.

Анализ особо чистых веществ на содержание примесей практикуется в атомной, полупроводниковой и металлургической промышленности.

Уран, используемый в атомных реакторах, анализируют на содержание примесей бора, которого должно быть не более стотысячных долей процента.

Германий и кремний, используемые как полупроводники, анализируют на содержание примесей фосфора, алюминия, железа, меди.

Цирконий, ниобий, титан и вольфрам проявляют необходимую

пластичность только после очистки от других элементов и газов (кислорода, водорода) до содержания примесей 10^{-5} %.

Для управления технологическими процессами в промышленности, а также биологическими процессами нужны быстрые методы анализа, позволяющие контролировать ход процесса. Поэтому существуют тенденции к разработке не только высокочувствительных, но и так называемых "экспрессных", т.е. ускоренных, методов анализа. Некоторые из физических и физико-химических методов отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения. Например, с помощью фотометрического анализа удается определять в веществе содержание примесей порядка 10^{-5} %, с помощью спектрального анализа — 10^{-6}, а с помощью люминесцентного анализа — 10^{-7} %. Радиометрический (радиоактивационный) анализ дает возможность определять некоторые примеси даже порядка 10^{-9} %. Следовательно, этот метод чувствительнее гравиметрического, титриметрического, фотометрического, спектрального и некоторых других.

Если гравиметрическое определение продолжается несколько часов, а иногда и суток, то анализ вещества современными физическими или физико-химическими методами обычно занимает всего несколько минут.

Инструментальные методы анализа занимают все более важное место в системе агрохимической службы страны. Важную роль приобрели они и в контроле загрязненности окружающей среды (почвы, растений, природных вод) пестицидными остатками.

В количественном анализе все большее значение приобретают математические методы, например обработка результатов на ЭВМ, планирование эксперимента и т.п.

Сочетание различных инструментальных методов при анализе веществ ведет к возникновению новых современных "гибридных" методов. Например, сочетание хроматографии с фотометрией дает хроматофотометрию. Применяются хромато-масс-спектроскопия и другие "гибридные" методы. Все более важное значение приобретают автоматические анализаторы.

Современная аналитическая химия широко использует достижения физики, квантовой механики, радиоэлектроники, полупроводниковой техники.

Особенно важное значение приобретают физические методы анализа, основанные на использовании свойств глубоколежащих электронов, например, эмиссионный, флуоресцентный и рентгеноспектральный. Получили распространение так называемые резонансные методы анализа — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), основанный на возбуждении электронов и

ядер атомов. Краткие сведения о них приводятся ниже; аналитические работы по этим методам не предусмотрены учебной программой для сельскохозяйственных вузов.

Основные физико-химические и физические, т.е. инструментальные, методы анализа представлены в табл. 12.

Сущность важнейших физико-химических (инструментальных) методов анализа подробно рассматривается в следующих параграфах и главах.

Перечислим наиболее многочисленные оптические, электрохимические и радиометрические методы анализа.

§ 2. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Эти методы основаны на измерении оптических показателей анализируемых веществ, на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами вещества, сопровождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии (см. табл. 12).

К ним относятся эмиссионный спектральный анализ, фотометрические методы (колориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия), эмиссионная пламенная фотометрия, атомно-абсорбционный и люминесцентный методы, рентгеноспектральный анализ, магнитная спектроскопия (ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс).

Эмиссионный спектральный анализ называется так потому, что он основан на изучении *спектров испускания* (излучения) или *эмиссионных спектров* различных веществ.

Эмиссионная спектроскопия требует "сжигания" пробы анализируемого вещества в пламени газовой горелки (~ 2000—3000°C), электрической дуги (~ 5000—7000°C) или высоковольтной искры (~ 7000—15 000°C). При этом анализируемое вещество испаряется, диссоциирует на составляющие атомы или ионы, которые, возбуждаясь, дают излучение. Свет, излучаемый раскаленными газами или парами, проходя через призму спектрографа, преломляется и разлагается на компоненты. Поэтому экспериментатор наблюдает ряд отдельных цветных линий, составляющих вместе так называемый *линейчатый спектр*. Линейчатый спектр каждого элемента характеризуется постоянными спектральными линиями, соответствующими лучам с определенной длиной волны и частотой колебаний. По наличию этих линий можно судить о присутствии того или иного элемента в анализируемом веществе.

Количественное определение элементов основано на измерении интенсивности характерных спектральных линий того или иного элемента, входящего в состав анализируемого вещества. При этом исходят из следующей зависимости: чем выше концентрация определяемого элемента, тем больше интенсивность его спектральных линий.

Различают два вида эмиссионного спектрального анализа — количественный и полуколичественный, которые отличаются степенью точности измерений. Более точные количественные определения выполняют с помощью приборов, называемых *стилометрами*. Для полуколичественных определений используют менее совершенные приборы — *стилоскопы*. Однако и те и другие приборы служат только для визуального наблюдения спектров.

В тех случаях, когда необходимо получить фотографии спектров на фотопластинках, применяют так называемые *спектрографы*. Они позволяют более объективно оценить количественное содержание элемента, так как степень почернения линий на пластинке пропорциональна концентрации определяемого элемента. Степень почернения линий на фотопластинке — так называемую *плотность почернения* — количественно измеряют с помощью особых приборов — *микрофотометров*. Концентрацию определяемого элемента находят по калибровочной кривой, которую предварительно вычерчивают, исходя из интенсивности спектральных линий эталонных образцов.

Эмиссионный спектральный анализ, позволяющий определять элементный количественный состав соединений, нашел широкое применение в науке и технике. Особенно успешно используют его в металлургической промышленности, в геологических и астрофизических исследованиях.

Главное преимущество спектрального анализа перед химическими методами — его высокая чувствительность, позволяющая определять многие элементы, когда примеси их в анализируемом веществе не превышают десятитысячных долей процента. Спектральный анализ в отличие от химических методов обычно не требует предварительного разделения анализируемого вещества на отдельные компоненты: он позволяет определять несколько элементов при их совместном присутствии. Наконец, эмиссионная спектроскопия отличается быстротой выполнения определений. При этом для анализа требуются весьма незначительные количества вещества, иногда несколько миллиграммов.

Этот метод разработали в 1859 г. немецкие ученые Бунзен и Кирхгоф. С помощью спектрального анализа они открыли элементы цезий и рубидий. В дальнейшем эмиссионная спектроскопия позволила открыть многие другие элементы.

Фотометрия пламени (или эмиссионная пламенная

фотометрия) — один из новых методов спектрального анализа, основанный на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемого нагреванием вещества в пламени[1].

Исследуемый раствор распыляют (действием сжатого воздуха или кислорода) и в виде аэрозоля вводят в бесцветное пламя газовой горелки, работающей на ацетилене, водороде или на светильном газе. Если раствор содержит ионы легко возбуждаемых элементов, то в пламени возникает характерное для того или иного элемента излучение и пламя окрашивается. Интенсивность излучения, как правило, прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в растворе (в определенном интервале концентраций). Задача определения и состоит в том, чтобы выделить характерное для данного элемента излучение, измерить интенсивность излучения. Осуществляют это с помощью специального прибора — *пламенного фотометра*, регистрирующего излучение в определенной области спектра (с помощью светофильтров). Поэтому каждое определение позволяет установить содержание только одного заданного элемента в анализируемом веществе (гл. XXVIII).

Фотометрию пламени используют главным образом для количественного определения щелочных и щелочно-земельных металлов (лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция, бария). Метод находит применение в цветной металлургии, при анализе некоторых руд, а также в сельскохозяйственном анализе (в почвенных и агрохимических исследованиях).

Люминесцентный (флуоресцентный) анализ использует свечение исследуемого объекта, возникающее под действием ультрафиолетовых лучей, рентгеновских или радиоактивных лучей (фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, радиолюминесценция). Люминесцируют не все вещества, однако после обработки специальными реактивами люминесценция наблюдается у многих веществ (хемилюминесценция). Этот метод позволяет обнаруживать количества люминесцирующих примесей порядка 10^{-10} и даже 10^{-13} г. Люминесцентный анализ[2] все шире применяют в сельском хозяйстве, биологии, медицине, в пищевой и фармацевтической промышленности.

Абсорбционный спектральный анализ основан на изучении *спектров поглощения* анализируемых веществ.

Каждое вещество поглощает (или отражает) определенное количест-

---

[1] **Полуэктов Н.С.** Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967.

[2] **Столяров К.П., Григорьев Н.Н.** Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., 1967.

во света. Величина поглощения (или отражения) света определяется природой анализируемого вещества и его концентрацией в растворе. Вследствие этого возможно качественное и количественное определение элементного (или молекулярного) состава вещества методом абсорбционной спектроскопии. Абсорбционный анализ подразделяют на атомную и молекулярную абсорбционную спектроскопию[1].

Спектрофотометрия изучает поглощение анализируемым веществом света с определенной длиной волны, т.е. поглощение монохроматического излучения. Такие измерения выполняют с помощью специальных приборов *спектрофотометров.* Они снабжены оптической системой (монохроматором), дающей монохроматический поток световой энергии для выполнения анализа (гл. XXVI).

У веществ в зависимости от их природы наиболее ярко выраженные полосы поглощения располагаются в разных областях спектра: в ультрафиолетовой (длина волн 200—400 нм), видимой (400—700 нм) и инфракрасной (800—25 000 нм). Соответственно этому абсорбционные спектральные определения производят в ультрафиолетовой, видимой и в инфракрасной областях спектра.

Фотометрический метод основан на измерении поглощения анализируемым веществом света не строго монохроматического излучения. Такого рода измерения выполняют при помощи более простых приборов, называемых *фотоколориметрами* (гл. XXV).

Помимо спектрофотометрического и фотометрического методов к абсорбционной спектроскопии относят колориметрию, нефелометрию, турбидиметрию, атомно-абсорбционный метод.

Колориметрия — один из наиболее простых методов абсорбционного анализа, основанный на измерении поглощения света окрашенными растворами. Из всех оптических методов колориметрический анализ имеет наиболее важное значение для биологических и агрохимических исследований. С помощью этого метода, отличающегося достаточно высокой чувствительностью, изучают содержание большинства микроэлементов в различных объектах. При этом определяемый компонент переводят в окрашенное соединение и по интенсивности окраски раствора судят о количестве компонента (гл. XXV).

Чтобы определить количественное содержание элемента (железа, марганца, меди) в исследуемом растворе, сравнивают окраску этого раствора с окраской "стандартного" (или "типового") раствора, концентрация определяемого элемента в котором точно известна.

---

[1] **Булатов М.И., Калинкин И.П.** Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1986.

Т у р б и д и м е т р и я — оптический метод, основанный на изменении количества света, поглощаемого неокрашенными суспензиями. При турбидиметрических определениях поглощение света суспензией измеряют подобно тому, как это делают в случае колориметрирования окрашенных растворов.

Н е ф е л о м е т р и я использует явление рассеяния света твердыми частицами, взвешенными в растворе. При пропускании света через кювету, наполненную суспензией, часть его поглощается, другая часть отражается и, наконец, значительная часть рассеивается во всех направлениях. Нефелометрическое определение и состоит в сравнении светорассеяния анализируемой суспензии с аналогичным показателем стандартного раствора (стандартной суспензии). Это сравнение выполняют различными способами: в пробирках, цилиндрах, в специальных приборах — *нефелометрах* или *фотонефелометрах*. В последних интенсивность светорассеяния измеряют с помощью фотоэлементов.

Нефелометрию, как и колориметрию, применяют только при небольших концентрациях определяемого вещества в растворе.

Атомно-абсорбционный метод сходен с фотометрией пламени в том отношении, что анализируемый раствор также вводят в пламя с помощью распылителя в виде аэрозоля. Однако измеряют не излучение элемента в пламени, а, наоборот, поглощение излучения от стандартного источника света атомами определяемого элемента. Поскольку при этом поглощается около 99% света, чувствительность атомно-абсорбционного метода выше, чем в фотометрии пламени. Этот метод пригоден для количественного определения элементов, присутствующих в пламени в виде свободных атомов (гл. XXVII).

Рефрактометрический анализ описан в гл. XXIX, а поляриметрический — в гл. XXX.

§ 3. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧАСТИЦ С МАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

Эти методы анализа основаны на использовании физических явлений, возникающих при взаимодействии частиц вещества и электромагнитного поля. При этом магнитные и электрические параметры вещества наблюдают с помощью радиофизических приборов.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на измерении резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемыми веществами в постоянном магнитном поле.

Возникновение ядерного магнитного резонанса объясняется тем, что ядра атомов многих элементов имеют момент количества движения

и вращаются относительно собственной оси подобно спину электрона. Вращение ядра, несущего электрический заряд, вызывает появление магнитного момента. Следовательно, ЯМР обусловливается ядерным магнетизмом.

Спектры ядерного магнитного резонанса используют для исследования внутреннего строения и межмолекулярных взаимодействий в различных соединениях (твердых, жидких и газообразных).

Особенно успешно спектроскопия ЯМР применяется при изучении комплексных соединений, химической кинетики, состояния различных ионов в растворах.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основана на измерении резонансного поглощения электромагнитных волн частицами парамагнитных веществ в постоянном магнитном поле. Метод открыт Е.К. Завойским в 1944 г.

Электронный парамагнитный резонанс используют при наличии в исследуемой системе неспаренных электронов с соответствующими магнитными моментами.

Магнитные свойства появляются вследствие вращательного движения электронов, так как движущийся электрический заряд создает магнитное поле. При этом любая частица с неспаренным электроном (атом, ион, свободный радикал) уподобляется маленькому магниту. Движение электрона в атоме по орбите вызывает появление орбитального магнитного момента, а спин электрона создает спиновый магнитный момент. В этой сложной системе магнитных моментов суммарный магнитный момент равен нулю, магнитные свойства вещества не проявляются. Но они начинают проявляться в постоянном магнитном поле.

Спектры ЭПР изучают с помощью приборов — *радиоспектрометров*. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса пригодна для исследования твердых, жидких и газообразных веществ. Метод используют для определения концентрации парамагнитных веществ, в радиохимии, фотохимии, гетерогенном катализе, химической кинетике.

Масс-спектрометрия состоит в определении отдельных ионизированных атомов, молекул или радикалов после разделения потоков, содержащих частицы с различным отношением массы к заряду (m/e). Разделение этих частиц происходит под действием электрического и магнитного полей.

Распыление и ионизация анализируемого вещества может достигаться под действием искрового вакуумного разряда, пучка электронов, лазерных лучей.

В *масс-спектрометре* газообразный исследуемый образец бомбардируют потоком электронов, в результате чего образуются ионизиро-

ванные молекулы или свободные радикалы. Полученный набор положительно заряженных частиц вытягивают из потока газа при помощи электрода, на который подается ускоряющее напряжение. При этом частицы разделяются в соответствии с отношением массы ионов к их заряду.

Масс-спектрометр автоматически регистрирует распределение заряженных частиц по массам и интенсивность соответствующих им пиков. Так получается масс-спектр, дающий разнообразную информацию о молекулах, введенных в прибор. Например, изучая масс-спектр, можно определять формулы соединений, расшифровать их структуру, найти молекулярные массы. Масс-спектрометрия используется как для качественного, так и количественного анализа индивидуальных соединений.

В аналитической химии успешно применяют искровую масс-спектрометрию, отличающуюся сверхвысокой чувствительностью, позволяющую анализировать микроэлементный состав природных веществ, а также особо чистых материалов, используемых в атомной, полупроводниковой и лазерной технике.

С помощью искровой масс-спектрометрии в одном образце анализируемого вещества (массой в несколько миллиграммов) удается определять до 70—75 основных и примесных элементов.

§ 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств анализируемых образцов. К этой группе методов относят электротитриметрический анализ (потенциометрия, кондуктометрия, полярография) и электрогравиметрию (табл. 12).

Потенциометрия основана на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор; значение потенциала зависит от концентрации ионов. Например, значение потенциала серебряного электрода, погруженного в раствор нитрата серебра, меняется по мере изменения концентрации катионов серебра(I) в растворе. Эта зависимость позволяет определять содержание тех или иных ионов в растворе, измеряя потенциал электрода, погруженного в раствор соли неизвестной концентрации.

О концентрации определяемых ионов в растворе судят по потенциалу так называемого *индикаторного электрода.* Величину потенциала этого электрода определяют, сравнивая с потенциалом другого электрода — *электрода сравнения.*

Потенциометрия позволяет измерять величины pH до сотых долей (гл. XXXI).

Кондуктометрия. Этот метод основан на том, что при определенной температуре электрическая проводимость раствора приблизительно пропорциональна концентрации электролита. При этом (на основании опытных данных) строят график зависимости между электрической проводимостью раствора и концентрацией определяемого в нем вещества. Затем, определив электрическую проводимость исследуемого раствора, находят по калибровочному графику концентрацию определяемого вещества.

Например, электрическая проводимость изменяется прямо пропорционально концентрации $Ca(OH)_2$ в растворе. В данном случае зависимость между электрической проводимостью раствора и содержанием $Ca(OH)_2$ выражается на графике прямой линией. Поэтому, чтобы определить содержание $Ca(OH)_2$ в растворе неизвестной концентрации, достаточно измерить электрическую проводимость этого раствора и по градуировочному графику найти концентрацию $Ca(OH)_2$, отвечающую найденной величине электрической проводимости.

Удобно измерение электрической проводимости раствора для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе (гл. XVIII, § 2).

Полярография. При полярографическом анализе испытуемый раствор подвергают электролизу в ячейке прибора — *полярографа*. Полярограф автоматически записывает так называемую вольт-амперную кривую, показывающую изменение силы диффузного тока с повышением напряжения. По ее характеру судят о присутствии тех или иных катионов в растворе и об их количественном содержании.

Полярографию применяют не только для непосредственного определения концентрации анализируемого вещества, но и для определения конечных точек при титровании.

Полярографический метод был предложен в 1922 г. чешским химиком Я. Гейровским. Этот метод имеет ряд преимуществ перед другими методами: быстрота и высокая чувствительность определений; объективность результатов анализа, обусловленная использованием чувствительного гальванометра; одновременное определение в растворе нескольких ионов без их разделения. С помощью полярографии в технических образцах определяют примеси металлов порядка 0,001% с точностью до 1%.

Электрогравиметрический метод основан на выделении из раствора определяемого элемента (или вещества) с помощью электролиза (гл XVI, § 18).

§ 5. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Радиометрический анализ основан на измерении излучений радиоактивных элементов и применяется для количественного определения радиоактивных изотопов в исследуемом материале (см. табл. 12).

Радиоактивные изотопы идентифицируют по периоду их полураспада или по виду и энергии испускаемого излучения. В практике количественного анализа чаще всего измеряют активность радиоактивных изотопов по их α-, β- и γ-излучению. Известно несколько методов регистрации этих частиц.

Калориметрические методы основаны на измерении количества теплоты, выделяемой при излучении тех или иных частиц радиоактивным веществом, **фотографические** — на измерении почернения фотографических пластинок (или пленок) под действием радиоактивного излучения.

Сцинцилляционные методы основаны на регистрации сцинцилляций — световых вспышек, вызываемых ядерными излучениями в веществах — фосфóрах (например, в сульфиде цинка).

Но наиболее распространены **ионизационные** методы регистрации ядерных частиц, основанные на их свойстве ионизировать вещество, через которое они проходят.

Чаще всего для этого используют так называемые счетчики Гейгера — Мюллера. Под действием α-, β- и γ-излучения в газовом счетчике возникает электрический ток, кратковременные импульсы которого усиливаются и выравниваются по величине, а затем поступают на регистрирующее счетное устройство. По числу импульсов в единицу времени определяют содержание радиоактивного элемента в образце (обычно с помощью калибровочной кривой). Для защиты от действия космического излучения и природных радиоактивных излучений как сам счетчик, так и исследуемый объект помещают в свинцовую камеру (свинцовый домик).

Радиометрические методы анализа имеют ряд преимуществ перед химическими методами. Главное достоинство их состоит в высокой чувствительности, превышающей чувствительность химических и даже некоторых физико-химических методов. Например, радиометрические методы позволяют определять изотопы ^{65}Ni и ^{60}Co в количестве 10^{-8} г, а ^{64}Cu и ^{76}As — даже в количествах $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ г. Эти методы используют главным образом для количественного определения некоторых микропримесей в металлах высокой чистоты.

В то же время точность радиометрических методов анализа сравнительно невысока и составляет ±5—20% (относительных), что гораздо ниже точности химических методов. Однако радиометрические

методы незаменимы при количественном определении примесей элементов.

Некоторые определения основаны на измерении *радиоактивности изотопов, встречающихся в природе*, например ^{40}K. На этом основано радиометрическое определение калия в почве и в калийных удобрениях.

Большое значение приобрел сейчас *радиоактивационный анализ*[1], принцип которого состоит в следующем. Стабильный изотоп того или иного элемента переводят в радиоактивный, подвергая анализируемый образец облучению в атомном реакторе (или другим способом). Последующее измерение радиоактивности позволяет судить о количественном содержании элемента в исследуемом веществе. Например, атомы углерода ^{12}C при облучении протонами превращаются в радиоактивный изотоп азота ^{13}N, излучающий позитроны и имеющий достаточно большой период полураспада (9,93 мин). Это явление используют для радиометрического определения углерода в стали. Образец стали облучают протонами и измеряют интенсивность возникающего излучения, которая прямо пропорциональна содержанию углерода в стали. Радиоактивационным способом определяют сотые доли процента углерода в течение 5—10 мин.

Радиоактивационный анализ особенно чувствителен, когда для облучения анализируемых веществ используют плотный поток нейтронов в атомных реакторах [10^{14} нейтронов/(см^2·с)]. Метод позволяет определить до 10^{-6}% примесей мышьяка в оксиде германия (IV), до 10^{-7}% редкоземельных элементов в свинце, до 10^{-6}% кобальта или меди в железе.

Нейтронно-активационный метод представляет собой разновидность радиоактивационного анализа и основан на активации одного (или нескольких) элементов в используемом образце бомбардировкой их атомов нейтронами с последующей идентификацией и количественным определением изотопов. При этом для идентификации и измерения концентрации активируемых изотопов служит регистрация излучений. Определение состоит в подготовке образца (отвешивание и запаивание в полиэтиленовом бюксе) и его облучении. Анализируемые образцы и эталоны помещают в реактор, облучают их в течение определенного времени, выключают источник нейтронов, вынимают образцы и эталоны, выполняют радиометрические измерения. Активность радиоизотопа в облученном нейтронами образце сопоставляют с активностью эталона того же элемента, облученного в идентичных условиях. Нейт-

---

[1] **Кузнецов Р.А.** Активационный анализ. М., 1967.

ронно-активационный анализ считают одним из наиболее точных методов определения большинства элементов.

К перспективным относится также **рентгеноспектральный радиометрический метод** — ядерно-физический недеструктивный способ определения элементного состава почвенных и растительных материалов. Метод основан на выделении и регистрации характеристического рентгеновского излучения, эмиссируемого анализируемыми элементами в результате возбуждения их радиоактивными нуклидами. Рентгеноспектральный радиометрический метод используют для определения биофильных элементов: азота, углерода, а также калия, кальция, серы и хлора. На проведение одного определения затрачивается не более 1,5 мин.

В количественном анализе используют и другие приемы: осаждение в присутствии радиоактивного элемента, изотопное разбавление, радиометрическое титрование.

Радиометрический метод считается одним из лучших для изучения механизма химических реакций.

Использованием метода меченых атомов обусловлены многие успехи современной биологии и агробиологии, например открытие фотолиза воды в клетках зеленого растения или усвоения оксида углерода(IV) корнями растений из почвы. Методом меченых атомов исследуют эффективность различных приемов внесения удобрений в почву, пути проникновения в организм микроэлементов, нанесенных на листья растения, и т.п. Особенно широко используют в агрохимических исследованиях радиоактивные фосфор ^{32}P и азот ^{13}N.

§ 6. АВТОМАТИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

Автоматизация аналитических работ имеет большое значение как в химической промышленности, так и в агрохимической службе. Однако эта проблема еще находится в стадии разрешения.

Из десятков миллионов аналитических определений, выполняемых ежегодно в химической промышленности, только 10% осуществляется с помощью автоматических и полуавтоматических анализаторов, а 90% — ручными методами: ручным отбором проб, инструментальным измерением выходного параметра (массы, объема, ионного тока и т.п.). В настоящее время в химической промышленности используется около 300 тыс. методик, трудоемкость реализации которых очень велика[1].

---

[1] **Шаевич А.Б.** Аналитическая служба как система. М., 1987.

Дело в том, что каждый процесс анализа условно делится на ряд основных стадий: подготовка образцов к анализу; разделение составляющих; измерение с помощью специального метода сигнала, отвечающего отдельным составляющим; вычисление состава анализируемого образца. Обычно не все эти стадии анализа удается автоматизировать полностью. Например, современные спектрофотометры автоматически измеряют поглощающую способность до пятидесяти образцов, поступающих в кювету. Отсчеты поглощающей способности автоматически поступают на встроенный в прибор цифровой индикатор и печатаются на электронной пишущей машинке. Однако две ступени анализа все-таки ограничивают возможности полной автоматизации: чтобы подготовить стандартные растворы для спектрофотометрии, несколько химических операций должен выполнить сам аналитик; участие человека необходимо также для интерпретации полученных цифровых данных.

Планирование и оптимизация химического анализа, выбор наилучшего метода для исследуемого объекта не всегда осуществимы, поскольку требования стандартов к сырью и продукции часто не вполне согласуются с возможностями методов определения. Фактическая точность анализа по сравнению с требуемой иногда оказывается в несколько раз меньшей; причина этого — сложность химического анализа и многообразие факторов, влияющих на результат определения. В связи с этим решение проблемы автоматизации анализа рассматривается не только как путь снижения трудоемкости аналитических работ, но и как основа для повышения точности и экспрессности аналитической информации.

Сейчас химическая промышленность внедряет 8—10 тыс. автоматических и полуавтоматических анализаторов в год, но темпы роста номенклатуры выпускаемых веществ выше темпов производства и внедрения новых приборов. К тому же цикл разработки нового аналитического прибора составляет 3—3,5 года, а продолжительность жизни его на производстве — не более 6—7 лет.

Наибольшие трудности для автоматизации представляет молекулярный анализ многокомпонентных смесей веществ, при котором новые методы, основанные на атомном, ионном, изотопном анализе, не имеют решающих преимуществ. Поэтому лазерная и электронная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) не находят широкого применения в химической промышленности.

Современный арсенал аналитических методов не позволяет еще полностью решить проблему автоматизации анализа. Однако работы в этом направлении ведутся интенсивно, разрабатываются неселективные аналитические приборы (детекторы которых чувствительны к сигна-

лам многих определяемых веществ), многопараметрические приборы (имеющие несколько детекторов), автоматические приборы, имеющие в своем составе микроЭВМ[1].

Все это в значительной мере относится и к агрохимической службе.

Гравиметрический анализ используют в агрохимических и почвенных лабораториях главным образом для определения влажности почв и удобрений, сырой клетчатки и жира в растительном материале.

Титриметрический анализ служит для определения щелочности природных вод, обменной кислотности почв.

Потенциометрические методы позволяют определять в почвах содержание натрия, калия, хлорид- и нитрат-ионов с помощью ионоселективных электродов.

Абсорбционными фотометрическими и спектрофотометрическими методами определяют в почвах содержание P_2O_5, гумуса, аммиака, некоторых микроэлементов.

Широкое распространение получил эмиссионный пламенно-фотометрический анализ (для определения щелочных и щелочно-земельных металлов).

Газожидкостная хроматография эффективна при определении пестицидных остатков в материалах окружающей среды.

Перспективна атомно-абсорбционная спектроскопия металлов.

Однако все эти методы не отвечают масштабам аналитических работ, проводимых агрохимической службой нашей страны. Например, в системе Центрального института агрохимического обслуживания сельского хозяйства ежегодно выполняется в среднем 18 млн. анализов почв, 1 млн. анализов минеральных удобрений, анализируется 250 тыс. образцов органических удобрений и торфа, 20 тыс. образцов известняка и т.п. Выполнение таких объемов аналитической работы невозможно без автоматических и полуавтоматических анализаторов. Поэтому наша агрохимическая служба уже располагает специальными автоматическими линиями. В агрохимическом и почвенном анализе сейчас используются автоматы проточного типа, имеющие 12 каналов, каждый из которых выдает по 60 определений в час. Эти автоматы снабжены ЭВМ для вычисления результатов анализа (например, в ЦИНАО).

В Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева для учебных целей используют автоматический комбинированный анализатор, предназначенный для массового анализа проб водных

---

[1] **Лужков Ю.М., Попов А.А.** Задачи автоматизации анализа в химической промышленности//ЖАХ,1981, 36, вып. 12, с 2429.

растворов на содержание фосфора и калия. Работает он по непрерывному поточному принципу и состоит из нескольких отдельных приборов, связанных между собой системой стеклянных и резиновых трубопроводов. По этим трубопроводам непрерывно перемещается жидкий поток проб и реактивов, разделенный воздухом на сегменты. Автоматический комбинированный анализатор представляет собой четырехканальный прибор, имеющий две параллельные линии, позволяющие независимо определять содержание фосфора и калия в каждой пробе. При этом автоматический пробоотборник с заданной скоростью отбирает пробы из двух пробирок одновременно и подает растворы на анализ. Каждая проба делится на две части, одна из них поступает в колориметрический канал для определения фосфора, а другая — в фотометрический канал для определения калия.

Применение автоматических анализаторов в агрохимической службе страны из года в год расширяется.

ГЛАВА XXV

МЕТОДЫ АБСОРБЦИОННОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ (ЗАКОН БУГЕРА — ЛАМБЕРТА — БЕРА)

Растворы многих веществ имеют характерную окраску, обусловленную избирательным поглощением света ионами или молекулами. Например, окрашены комплексы $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- и некоторые другие. Нередко окрашивание появляется уже при растворении вещества в воде. Однако чаще окраску вызывают, прибавляя к раствору реактив, взаимодействующий с определяемым элементом или ионом. Так, собственная окраска ионов Cu^{2+} недостаточно интенсивна для колориметрирования. Поэтому, определяя содержание меди, на раствор действуют избытком аммиака, в результате чего получается комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ интенсивно-синего цвета.

Измеряя светопоглощение окрашенного раствора или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в нем окрашенного вещества описывается законом Бугера — Ламберта — Бера и выражается уравнением

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl}, \tag{1}$$

где I — интенсивность потока света, прошедшего через раствор; I_0 — интенсивность потока света, падающего на раствор; ε — коэффициент поглощения света — постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); c — молярная концентрация окрашенного вещества в растворе; l — толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл закона Бугера — Ламберта — Бера состоит в следующем. *Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света.* Иначе говоря, светопоглощение таких растворов одинаково.

Если прологарифмировать приведенное выше уравнение и изменить знаки на обратные, то оно принимает следующий вид:

$$\lg (I_0/I) = \varepsilon cl \tag{2}$$

Величина $\lg (I_0/I)$ является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, ее называют абсорбционностью (A):

$$A = \lg (I_0/I) = \varepsilon cl \tag{3}$$

Следовательно, *абсорбционность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях абсорбционность тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.

Если сравнивают два раствора с различной концентрацией какого-нибудь окрашенного вещества, то одинаковая интенсивность окраски этих растворов достигается при толщине их слоев, обратно пропорциональной концентрациям.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют *прозрачностью* или *пропусканием* (T) раствора:

$$T = I_0/I = 10^{-\varepsilon cl}. \tag{4}$$

Между абсорбционностью A и пропусканием T существует отношение

$$A = -\lg T, \tag{5}$$

а если T выражают в процентах, то

$$A = -\lg (1/T)100 \quad \text{или} \quad A = 2 - \lg T. \tag{6}$$

Для определения концентрации c окрашенного раствора обычно измеряют его абсорбционность A с помощью фотоэлектрического колориметра. При этом световой поток, проходя через кювету с анализируемым окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент. Последний превращает световую энергию в электрическую, и возникающий электрический ток измеряют чувствительным гальванометром. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Помимо абсорбционности испытуемого раствора $A_{исп}$ измеряют (при одинаковой толщине слоя) абсорбционность стандартного раствора $A_{ст}$, концентрация которого точно известна.

Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле

$$c_{исп} = (A_{исп}/A_{ст})c_{ст}. \tag{7}$$

Все изложенное выше относится главным образом к прохождению через раствор монохроматического света и к его поглощению окрашенными растворами. Однако и при прохождении через растворы обычного ("белого") света, состоящего из лучей с различной длиной волн, интенсивность окраски изменяется в зависимости от концентрации и толщины слоя раствора по закону Бугера — Ламберта — Бера. Этот закон используют не только для определений, основанных на измерении абсорбционности растворов, но также и для определений, основанных на сравнении окрасок растворов.

Допустим, что имеются два раствора одного и того же вещества с различной концентрацией. Обозначим концентрацию первого раствора через c_1, а толщину слоя его — через l_1. Интенсивность окраски слоя I_1 прямо пропорциональна концентрации раствора и толщине слоя: $I_1 = c_1 l_1$, интенсивность окраски сравниваемого слоя второго раствора I_2 соответственно равна $I_2 = c_2 l_2$. Если интенсивности окраски наблюдаемых слоев одинаковы, получим $I_1 = I_2$ или $c_1 l_1 = c_2 l_2$.

Следовательно, *при равенстве окрасок произведения концентрации на толщину слоя одинаковы для обоих растворов.*

Имея в виду испытуемый и стандартный растворы, можно написать:

$$c_{исп} l_{исп} = c_{ст} l_{ст} \quad \text{или} \quad c_{исп} = c_{ст} l_{ст} / l_{исп}. \tag{8}$$

Таким образом, зная концентрацию стандартного раствора, легко вычислить концентрацию испытуемого.

Следует иметь в виду, что закон Бугера — Ламберта — Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и область применения его ограничена рядом факторов (изменением концентрации водородных ионов, присутствием посторонних электролитов, разбавлением раствора или изменением его температуры).

Вследствие быстроты определений, простоты методики, чувствительности и селективности многих реакций, применяемых в фотометрии, она получила широкое распространение. Чаще всего ее применяют для определений микроколичеств (следов, примесей) различных элементов в почвах, растительном материале, рудах, сплавах, химических реактивах.

Интенсивность окраски растворов при фотометрировании оценивают *визуальными* и *фотоколориметрическими* методами.

Визуальные методы недостаточно надежны, так как результат измерения окраски растворов зависит при этом от субъективных особенностей наблюдателя. Более объективно оценивается интенсивность окраски фотоэлектрическими методами, позволяющими заменить глаз наблюдателя фотоэлементом. Как те, так и другие методы весьма многообразны.

§ 2. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Фотоколориметрический метод оценки интенсивности окраски растворов основан на использовании фотоэлемента. В последнем слой полупроводника (например, селена, сульфида серебра или другого вещества) нанесен на металлическую пластинку. Световой поток, попадая в фотоэлемент, возбуждает электрический ток, сила которого определенным образом зависит от интенсивности освещения. Непосредственное наблюдение окраски заменяется показаниями гальванометра.

Существуют фотоэлектроколориметры двух типов: *прямого действия* или *однолучевые* (с одним оптическим каналом) и *дифференциальные*, т.е. *двулучевые* (с двумя оптическими каналами). Первые имеют один фотоэлемент, а вторые — два и называются фотоэлектроколориметрами с оптической или электрической компенсацией.

На рис. 40 показана принципиальная схема колориметра фотоэлектрического однолучевого КФО, позволяющего измерять абсорбционность или светопропускание (прозрачность) растворов в диапазоне 400—700 нм. От источника (лампы) *1* луч проходит через светофильтр

2, пропускающий определенную часть света, и с помощью конденсора 3 направляется в кювету с раствором 4. Далее ослабленный световой поток через клин 5 попадает на фотоэлемент 6. Отсчет абсорбционности делается при помощи микроамперметра.

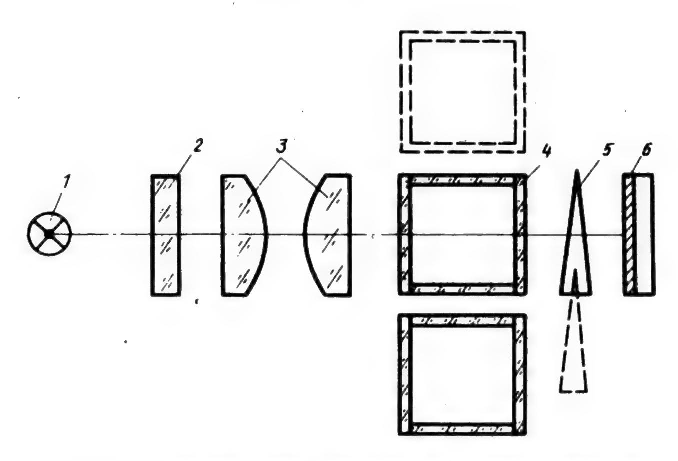


Рис. 40. Оптическая схема колориметра фотоэлектрического однолучевого КФО:

1 – источник света; *2* – светофильтр; *3* – конденсорные линзы; *4* – стеклянная кювета; *5* – светокомпенсирующий клин; *6* – фотоэлемент

Однолучевые фотоколориметры нормально работают только при постоянной интенсивности света. Но даже небольшие колебания тока в цепи резко изменяют силу света у лампы накаливания. Поэтому однолучевые фотоколориметры требуют отдельного источника тока. Часто для питания их лампы применяют стабилизатор тока.

По показанию стрелки микроамперметра находят абсорбционность испытуемого раствора($A_{исп}$). Кроме того, определяют абсорбционность стандартного раствора ($A_{ст}$). Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле $c_{исп} = c_{ст}A_{исп}/A_{ст}$.

Иногда вместо этого находят абсорбционность целой серии стандартных растворов с постоянно увеличивающимися концентрациями определяемого иона. По найденным величинам строят градуировочный график (рис. 41), который и служит для графического нахождения концентрации иона в испытуемом растворе.

Более совершенны фотоэлектрические колориметры с двумя фотоэлементами, например колориметры ФЭК-М, ФЭК-56, ФЭК-56М или

ФЭК-Н-57. Получаемые с их помощью отсчеты меньше зависят от колебаний тока в цепи.

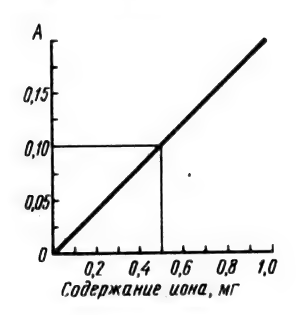


Рис. 41. Градуировочный график

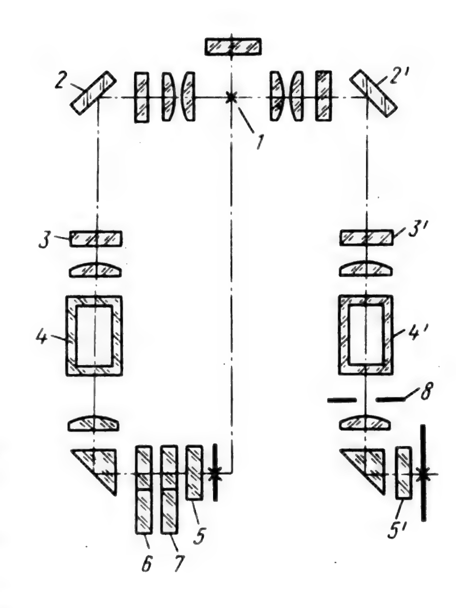


Рис. 42. Принципиальная оптическая схема дифференциальных фотоэлектроколориметров:

1 – источник света; *2* – и *2*¹ – зеркала; *3* и *3*¹ – светофильтры; *4* и *4*¹ – кюветы с растворами; *5* и *5*¹ – фотоэлементы, *6* и *7* – нейтральные клинья; *8* – щелевая диафрагма

Принципиальная оптическая схема двулучевых фотоэлектроколориметров показана на рис. 42. От источника света *1* световые лучи идут в двух противоположных направлениях, отражаясь зеркалами *2* и *2'*, проходят через светофильтры *3* и *3'*, две кюветы с растворами *4* и *4'* и попадают на селеновые фотоэлементы *5* и *5'*. При одинаковом освещении обоих фотоэлементов стрелка гальванометра не отклоняется, т.е. находится на нулевом делении шкалы (нуль инструмента).

Кроме того, на пути левого пучка света, падающего на фотоэлемент *5*, расположены нейтральные клинья *6* и *7*, а на пути правого пучка света, попадающего на фотоэлемент *5'*, находится щелевая диафрагма *8*, связанная с двумя отсчетными барабанами. Каждый из них имеет шкалу абсорбционности (красную) и шкалу светопропускания (черную).

Если в одной кювете находится окрашенный раствор, а в другой — чистый растворитель, то у фотоэлементов возникает определенная разность фотоэлектрических токов, которую измеряют по отсчетному барабану. В фотоколориметрах разных марок применяют различные схемы измерений.

Двулучевые фотоколориметры особенно хороши при массовых определениях какого-нибудь элемента. Отсчеты их вполне объективны, но им присуще явление "утомления": чувствительность фотоэлементов зависит от спектральной характеристики света и т.п.

Необходимость применения светофильтров при колориметрировании обусловлена следующими причинами. Известно, что свет, проходящий через окрашенный раствор, не является монохроматическим, т.е. не представляет собой света определенной длины волны. Он состоит из лучей более или менее широкой области спектра. Окрашенный раствор поглощает не все лучи спектра в одинаковой степени. Часть лучей света поглощается раствором сильно, а другая часть — почти совсем не поглощается. Иначе говоря, окрашенные соединения избирательно поглощают видимые лучи и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения.

Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, но задерживают остальную часть его.

При помощи светофильтров удается выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества.

Правильный подбор светофильтров имеет большое значение для результатов колориметрического определения. Светофильтр должен иметь окраску, дополнительную к окраске анализируемого раствора. Ориентировочно светофильтры подбирают по следующей схеме:

Окраска раствора	Окраска светофильтра	Область длин волн, нм
Фиолетовая	Желто-зеленая	560-575
»	Желтая	575-590
Зелено-синяя	Оранжевая	590-625
Сине-зеленая	Красная	625-750
Зеленая	Пурпурная	750-800
Желто-зеленая	Фиолетовая	400-450
Желтая	Синяя	450-480
Оранжевая	Сине-зеленая	480-490
Красная	»	490-500

Более точно светофильтр, пригодный для того или иного случая колориметрирования, подбирают опытным путем. В результате применения светофильтров увеличивается точность измерений абсорбционности растворов.

Фотоэлектроколориметры-нефелометры ФЭК-56 и ФЭК-56М представляют собой двулучевые (двухканальные) приборы, предназначен-

ные для определения концентрации вещества в окрашенных или коллоидных растворах путем сравнения их абсорбционности с абсорбционностью стандартных растворов в диапазоне длин волн 315—670 нм.

На рис. 43 приведена оптическая схема прибора ФЭК-56М. От источника излучения *1* свет проходит через светофильтр *2* и разделяется призмой *3* на два равных пучка, которые, пройдя конденсорные линзы *4* и *4'*, направляются зеркалами *5* и *5'* на кюветы *6* и *6'*. Затем световые пучки проходят щели диафрагм *7* и *7'*, линзы *8* и *8'* и попадают на фотоприемники световой энергии *9* и *9'*, которые соединены с микроамперметром *10* по компенсационной схеме. В качестве приемников световой энергии используются сурьмяно-цезиевые фотоэлементы Ф-4.

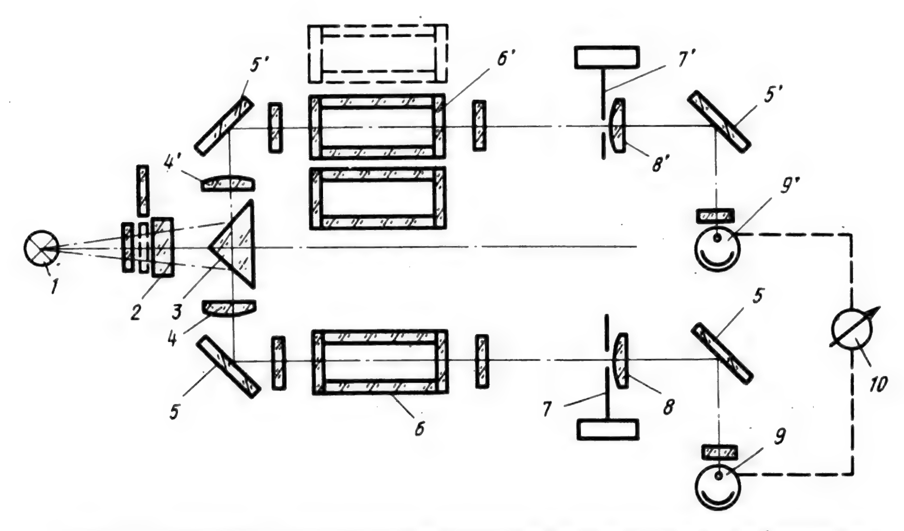


Рис. 43. Оптическая схема двухлучевого фотоэлектроколориметра-нефелометра ФЭК-56М:

1 – источник излучения; *2* – светофильтр; *3* – делитель светового потока; *4* и *4*' – конденсорные линзы; *5* и *5*' – зеркала; *6* и *6*' – кюветы; *7* и *7*' – диафрагмы; *8* и *8*' – линзы; *9* и *9*' – фотоприемники световой энергии; *10* – микроамперметр

Отсчетные барабаны ФЭК-56М имеют две шкалы: красную — шкалу абсорбционности и черную — шкалу светопропускания. Максимум светопропускания по шкале (100%) отвечают полному раскрытию диафрагмы и, наоборот, при полном ее закрытии светопропускание равно 0.

П о р я д о к   р а б о т ы   н а   Ф Э К - 5 6 М   (рис. 44). Прибор включают в электрическую сеть на 15—20 мин до начала измерений. Рукояткой устанавливают необходимый светофильтр.

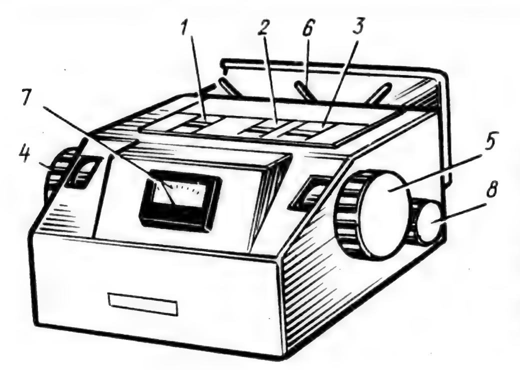


Рис. 44. Общий вид фотоэлектроколориметра-нефелометра ФЭК-56М:

1, *2* и *3* – кюветодержатели; *4* – левый отсчетный барабан; *5* – правый отсчетный барабан; *6* – рукоятка переключения шторки; *7* – микроамперметр; *8* – рукоятка перемещения кювет

В кюветодержатели *1* и *2* помещают кюветы с растворителем, а кювету с испытуемым раствором — в кюветодержатель *3*. При этом кюветы *2* и *3* должны находиться в крайнем левом положении.

Закрыв крышку кюветной камеры, устанавливают показания левого *4* и правого *5* барабанов на "0" по красной шкале. При помощи рукоятки "нуль" устанавливают стрелку микроамперметра на "0".

Рукояткой *6* открывают шторку и отклонившуюся стрелку микроамперметра *7* устанавливают на "0" при помощи левого барабана.

Закрывают шторку и рукояткой перемещения кювет *8* переводят кюветы *2* и *3* в крайнее правое положение.

Снова рукояткой *6* открывают шторку. Стрелку микроамперметра устанавливают на "0" с помощью правого барабана и закрывают шторку.

Отсчитывают значение абсорбционности по красной шкале правого барабана. По черной шкале правого барабана можно сделать отсчет коэффициента светопропускания.

Полученный таким образом отсчет абсорбционности сопоставляют с градуировочным графиком и находят концентрацию вещества в анализируемом растворе.

Фотоэлектроколориметр-нефелометр ФЭК-60 позволяет определять концентрации окрашенных растворов, а также суспензий, эмульсий и коллоидных растворов путем сравнения световых потоков, прошедших через анализируемый и стандартный растворы. Интенсивности двух световых потоков уравновешиваются при помощи щелевой диафрагмы; из них правый световой канал измерительный, а левый компенсационный.

Оптическая система ФЭК-60 (рис. 45) позволяет измерять абсорбционность и коэффициент пропускания растворов в диапазоне 360—1000 нм.

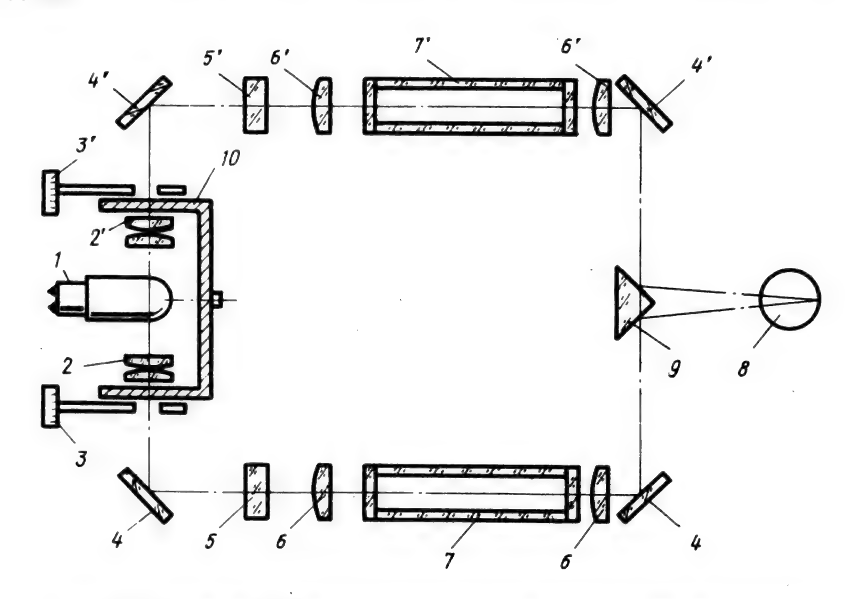


Рис. 45. Оптическая схема фотоэлектроколориметра-нефелометра ФЭК-60:

1 – лампа накаливания; *3* и 3^1 – щелевые диафрагмы; *2* и 2^1 – конденсорные линзы; *4* и 4^1 – зеркала; *5* и 5^1 – светофильтры; *6* и 6^1 – фиксирующие линзы; *7* – кюветы; *8* – фотоэлемент; *9* – призма; *10* – мембрана

Источником излучения служит лампа накаливания РН8-20 или СЦ-61, а приемником световой энергии — сурьмяно-цезиевый фотоэлемент СЦВ-4 (для работы в диапазоне 360—620 нм) или кислородно-цезиевый элемент ЦВ-4 (для диапазона 620—1000 нм).

Однако ФЭК-60 в отличие от ФЭК-56М лишен ртутной лампы и не может применяться для определений в коротковолновой области спектра.

Из девяти пар светофильтров одна пара служит для работы в ультрафиолетовой области, пять — в видимой и три — в инфракрасной области спектра:

№ светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Длина волны максимума пропускания, нм	364	390	450	520	590	670	750	870	980

С помощью специальной рукоятки светофильтры поочередно могут быть установлены на пути световых потоков.

П о р я д о к   р а б о т ы   н а   Ф Э К-60. Перед измерением надо установить "электрический нуль" прибора (рис. 46). Рукоятку шторки *10* устанавливают в положение "Закрыто" и вращением ручки резистора *7* добиваются нулевого положения стрелки микроамперметра *13*.

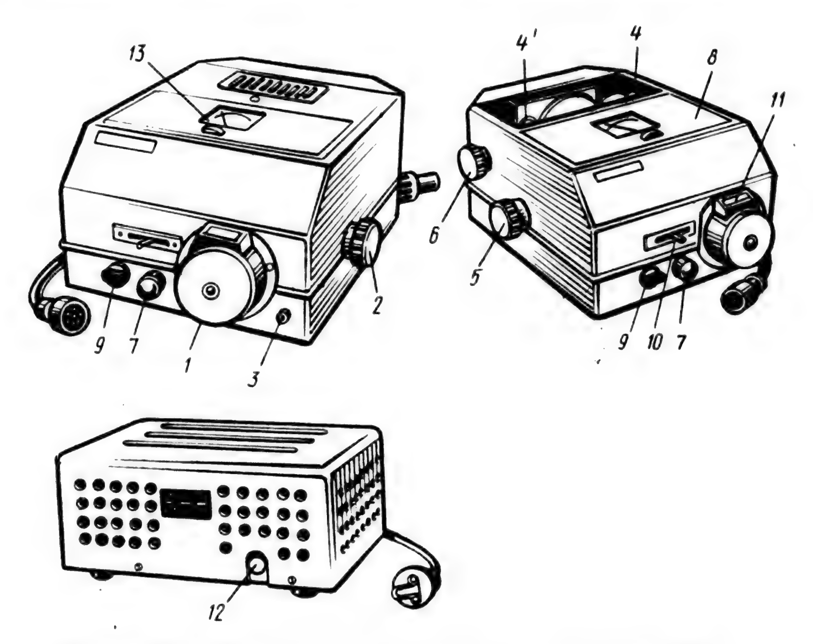


Рис. 46. Общий вид фотоэлектроколориметра-нефелометра ФЭК-60:

1 – отсчетный барабан щелевой диафрагмы; *2* – рукоятка перемещения кювет; *3* – тумблер включения прибора; *4* и 4^1 – барабаны светофильтров; *5* – барабан компенсационный левого светового потока; *6* – рукоятка переключения светофильтров; *7* – рукоятка установления нуля; *8* – кюветная камера; *9* – переключатель фотоэлементов; *10* – ручка шторки светофильтров; *11* – шкала прибора; *12* – тумблер источника питания; *13* – микроамперметр

Затем в правый и левый световые потоки помещают кюветы с растворителем (водой) или с раствором сравнения.

Отсчетный барабан *1* устанавливают на 100% светопропускания и, вращая левый барабан *5*, уравновешивают оба световых потока до положения стрелки микроамперметра на "0".

После этого в левый световой канал помещают кювету с иссле-

дуемым раствором вместо кюветы с растворителем или раствором сравнения. В результате этого стрелка микроамперметра отклонится от нулевого положения и измерительным барабаном *1* ее снова устанавливают на "0".

По шкале *11* измерительного барабана отсчитывают величину абсорбционности или пропускания исследуемого раствора.

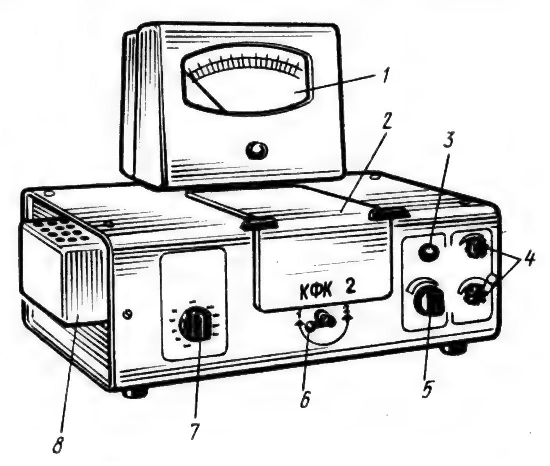


Рис. 47. Внешний вид фотоколориметра КФК-2:

1 – микроамперметр; *2* – кюветная камера; *3* – тумблер включения прибора; *4* – рукоятка чувствительности "грубо" и "точно"; *5* – переключатель фотоприемников; *6* – ручка смены кювет; *7* – ручка переключения длин волн; *8* – источник освещения

Достоинство этого метода состоит в его высокой производительности, поскольку настройку шкалы барабана (на 100) можно выполнять один раз для всей серии исследуемых растворов. Кроме того, анализируя большие серии растворов, пользуются обычно градуировочными графиками.

Фотоэлектроколориметр КФК-2 (рис. 47) служит для измерения абсорбционности и коэффициентов пропускания растворов в широком диапазоне длин волн 315—980 нм, выделяемых светофильтрами, которых у него одиннадцать. Концентрацию веществ в растворах определяют методом построения градуировочных графиков. Диапазон измерения коэффициентов пропускания в этом приборе 100—5%, а абсорбционности 0—1,3%.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В РАСТВОРЕ*

Определение содержания Cu^{2+} в растворах представляет большой практический интерес. Соли меди широко применяют в сельском хозяйстве как ядохимикаты. Кроме того, ион Cu^{2+} входит в состав медных микроудобрений.

Фотометрические определения меди выполняют аммиачным, ферроцианидным и другими методами. Аммиачный метод основан на образовании ионом Cu^{2+} с аммиаком комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, окрашенного в

интенсивно-синий цвет. Окраска его достаточно устойчива, колориметрировать раствор можно любым из рассмотренных способов, в том числе и с помощью фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М или ФЭК-60.

Перед определением концентрации меди в растворе необходимо построить градуировочный график, пользуясь специальным растворителем и стандартным раствором соли меди.

Приготовление раствора сравнения для построения градуировочного графика. 10 мл разбавленного (1:3) аммиака переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют одну каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3) и доводят дистиллированной водой до метки (нулевой раствор).

Приготовление стандартного раствора соли меди. 3,927 г химически чистого сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3) и доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 1 мг иона Cu^{2+}.

Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб вместимостью по 50 мл отмерьте пипетками соответственно 25, 20, 15, 10, 5 и 2,5 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавьте по 10 мл разбавленного (1:3) раствора аммиака и доведите объемы дистиллированной водой до метки.

Измерение абсорбционности *A* начните с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы налейте в кювету с рабочей шириной 1 см, закройте кювету крышкой и измерьте абсорбционность раствора, как описано выше, при красном светофильтре. Измерив абсорбционность *A* всех растворов, постройте градуировочный график (см. рис. 41). При этом по горизонтали оси откладывайте известные концентрации ионов Cu^{2+} (т.е. 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 мг меди в 1 мл), а по вертикальной — соответствующие им абсорбционности растворов.

Ход определения меди в исследуемом растворе. В мерную колбу вместимостью 50 мл возьмите для анализа немного испытуемого раствора, который может содержать от 0,01 до 0,5 мг Cu^{2+}. Прибавьте в колбу 1 каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3), нейтрализуйте разбавленным (1:3) аммиаком, приливая его по каплям до появления мути. Прилейте еще 10 мл аммиака и доведите объем в колбе водой до метки.

Раствор тщательно перемешайте, наполните им кювету с рабочей шириной 1 см и измерьте абсорбционность его на правом барабане при красном светофильтре, т.е. при тех же условиях, при каких был получен градуировочный график.

Зная абсорбционность, найдите по градуировочному графику концентрацию иона Cu^{2+} в миллиграммах на 1 мл раствора. Умножив ее на объем всего анализируемого раствора (50 мл), вычислите общую массу меди.

Содержание меди(II) в растворе определяют и с помощью спектрофотометра (см. гл. XXVI, § 1).

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В РАСТВОРЕ

Колориметрическое определение железа(III) в почвах основано на его реакции с тиоцианатами (гл. XI, § 2). Однако красное окрашивание раствора недостаточно устойчиво, при стоянии раствора интенсивность окраски уменьшается из-за восстановления тиоцианатного комплекса железа. Поэтому абсорбционность необходимо измерять немедленно после приготовления окрашенного раствора.

Приготовление стандартного раствора соли железа(III). Исходный раствор железа(III) с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл готовят растворением 0,1006 г химически чистого $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в колбе вместимостью 1000 мл.

Построение градуировочного графика. В шесть пронумерованных мерных колб вместимостью 100 мл отмерьте из бюретки 10, 20, 30, 35, 40 и 45 мл исходного раствора. В каждую колбу прилейте по 1 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и по 5 мл раствора тиоцианата аммония (или калия) с массовой долей 10%. Доведите объемы растворов в колбах водой до метки и тщательно перемешайте. Концентрации железа(III) в колбах составляют 1; 2; 3; 3,5; 4 и $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Измерьте абсорбционность всех растворов с помощью ФЭК-60 (или ФЭК-56М), как описано выше. При этом используйте светофильтр 4 и кюветы шириной 1 см.

Постройте градуировочный график, откладывая концентрации железа(III) по горизонтальной оси, а соответствующие им абсорбционности — по вертикальной.

Ход определения железа(III) в исследуемом растворе. В мерную колбу вместимостью 100 мл получите у преподавателя исследуемый раствор, прилейте к нему 1 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты, 5 мл раствора тиоцианата аммония (или калия) с массовой долей 10%, доведите объем раствора в колбе водой до метки и тщательно перемешайте.

Налейте раствор в кювету с шириной 1 см и измерьте абсорбционность его на правом барабане при тех же условиях, при каких был получен градуировочный график.

Зная абсорбционность, найдите по градуировочному графику концентрацию железа(III) в мг на 1 мл раствора. Умножив ее на объем всего анализируемого раствора (100 мл), вычислите общую массу железа(III).

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА(II) В РАСТВОРЕ

Марганец — микроэлемент и имеет большое значение в сельском хозяйстве.

Определение марганца(II) в растворе основано на реакции окисления его персульфатом аммония до перманганат-иона малиново-фиолетового цвета (гл. XI, § 2).

При выполнении реакции используют нитрат серебра в качестве катализатора. Восстановители, в частности хлорид-ионы, мешают проведению реакции. Стандартным служит раствор перманганата калия.

Приготовление стандартного раствора перманганата калия. Отмеривают бюреткой 10 мл 0,1 н. раствора перманганата калия в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Стандартный раствор содержит $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ г/мл марганца.

Построение градуировочного графика. В шесть пронумерованных мерных колб вместимостью 50 мл отмерьте 10, 8, 6, 4, 2 и 1 мл стандартного раствора перманганата калия, добавьте по 1 мл концентрированной серной кислоты и разбавьте раствор дистиллированной водой до метки. Концентрация марганца в этих растворах соответственно равна 20, 16, 12, 8, 4 и $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

С помощью электрофотоколориметра ФЭК-56М или ФЭК-60 измерьте абсорбционность всех растворов в кюветах шириной 1 см при зеленом светофильтре.

Постройте градуировочный график, откладывая концентрацию марганца на горизонтальной оси, а абсорбционность — на вертикальной.

Ход определения марганца в исследуемом растворе. В мерную колбу вместимостью 50 мл получите у преподавателя исследуемый раствор, прилейте 1 мл концентрированной серной кислоты, добавьте 0,5 мл ортофосфорной кислоты для связывания железа(III) и 15 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешайте, прилейте 1 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра и, наконец, 1,0 г кристаллического персульфата аммония.

Нагревайте содержимое колбы на водяной бане при 70—80° С до тех пор, пока малиново-фиолетовая окраска раствора перестанет усиливаться.

Дайте раствору постоять 15—20 мин и измерьте абсорбционность его так же, как и при построении градуировочного графика.

По градуировочному графику найдите концентрацию марганца (г/мл), отвечающую найденному значению абсорбционности. Умножив эту величину на объем исследуемого раствора (50 мл), найдите общую массу марганца.

Определение марганца(II) в растворе на спектрофотометрах см. гл. XXVI, § 5.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТА В РАСТВОРЕ*

Фосфаты, взаимодействуя с молибдатом аммония в сернокислой среде и в присутствии хлорида олова (II) как восстановителя, образуют так называемый синий фосфат-молибдат аммония по схеме:

$$KH_2PO_4 + (NH_2)MoO_4 \xrightarrow[H_2SO_4]{SnCl_2} (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Эта реакция используется для фотоколориметрического определения фосфатов в растворах.

Стандартный раствор дигидрофосфата калия, приготовленный преподавателем заранее, должен иметь концентрацию $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл в расчете на P_2O_5.

Построение градуировочного графика. В пять занумерованных мерных колб вместимостью 50 мл отмерьте из бюретки 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора, разбавьте дистиллированной водой до половины объема колб. Затем в каждую колбу прилейте по 5—6 мл разбавленной (1:2) серной кислоты, по 10 мл (насыщенного) раствора молибдата аммония, доведите объемы растворов до метки. Содержание P_2O_5 в приготовленных растворах составляет 2, 4, 6, 8 и $10 \cdot 10^{-7}$ г/мл.

Растворы в колбах тщательно перемешайте и, заметив время, в каждую колбу добавьте 5—6 капель свежеприготовленного раствора хлорида олова (0,13 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 12 мл кипящей воды).

Через 15 мин после добавления хлорида олова измерьте абсорбционность растворов на ФЭК-56М в кюветах шириной 1 см, пользуясь светофильтром № 8.

Постройте градуировочный график в координатах A — c.

Ход определения фосфата в исследуемом растворе. В мерную колбу вместимостью 50 мл получите у преподавателя исследуемый раствор. Подготовьте его к колориметрированию так же, как и для построения градуировочного графика.

Через 15 мин после добавления хлорида олова измерьте адсорбционность приготовленного раствора.

По градуировочному графику найдите концентрацию раствора (г/мл) и, умножив ее на весь объем (50 мл), вычислите массу P_2O_5 в исследуемом растворе.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПАРАНИТРОФЕНОЛА В МЕТАФОСЕ

Метафос выпускается с различным содержанием диметил-4-нитрофенилтиофосфата $(CH_3O)_2PSOC_6H_4NO_2$. Это соединение подвергается протолизу под действием щелочей с образованием паранитрофенола $HOC_6H_4NO_2$, содержанием которого характеризует технический метафос.

Определение выполняют на фотоэлектроколориметре (ФЭК-56М или ФЭК-60), пользуясь синим (или фиолетовым) светофильтром и кюветой с шириной колориметрируемого слоя 5 мм. Определяют сначала общую массу паранитрофенола, затем свободного паранитрофенола и по разности — массу паранитрофенола метафоса.

Построение градуировочного графика. Исходным служит водный раствор чистого паранитрофенола с концентрацией 0,3000 мг с 1 мл. В мерные колбы вместимостью 100 мл возьмите пипеткой различные количества исходного раствора и доведите объемы до метки раствором карбоната натрия с массовой долей Na_2CO_3 1%. Измерьте на фотоколориметре абсорбционность приготовленных эталонных растворов. Постройте градуировочный график, откладывая на горизонтальной оси концентрацию паранитрофенола (в мг на 100 мл), а на вертикальной — значения абсорбционности.

Определение общего содержания паранитрофенола. Навеску препарата 5 г поместите в коническую колбу, добавьте 60 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия, кипятите с обратным холодильником 15 мин. Дайте суспензии остыть, перенесите ее в мерную колбу вместимостью 500 мл, доведите объем водой до метки, перемешайте и профильтруйте через беззольный фильтр под вакуумом. Первую порцию фильтрата (около 50 мл) отбросьте.

Затем 10—20 мл фильтрата перенесите пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавьте раствор карбоната натрия с массовой долей Na_2CO_3 1% до метки и через 10—20 мин измерьте абсорбционность.

Общую массу паранитрофенола в метафосе вычислите по формуле

$$x = m\,500 \cdot 100/(Vm_1),$$

где m — масса паранитрофенола, найденная по градуировочному графику; m_1 — навеска метафоса; V — объем испытуемого раствора, взятый для фотометрирования.

Определение массы свободного паранитрофенола. Поместите 10 г препарата в мерную колбу вместимостью 500 мл, прибавьте 100 мл раствора карбоната натрия с массовой долей Na_2CO_3 1%, доведите водой до метки, перемешайте. Профильтруйте суспензию через беззольный фильтр под вакуумом. Колориметрируйте, как и при определении общего содержания паранитрофенола.

Массовую долю (%) свободного паранитрофенола (x_1) вычислите по формуле, приведенной выше.

Массовую долю (%) метафоса в препарате (x_2) найдите по формуле $x_2 = (x - x_2)\ 1{,}892$, где 1,892 — коэффициент пересчета паранитрофенола на метафос.

§ 8. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Определение физиологически активных ионов — микроэлементов в биологических объектах (почвах, растениях, природных водах) требует достаточно чувствительных и точных методов.

Методике анализа почв и других материалов на содержание микроэлементов посвящен ряд монографий и обзорных работ.

Различают методы определения валовых и подвижных, т.е. доступных для растений, форм микроэлементов в почвах. Наиболее распространены методы Я.В. Пейве, Г.Я. Ринькиса, К.К. Бамберга, К.В. Веригиной и Д.П. Малюги.

Несмотря на все разнообразие подготовки биологических материалов для определения микроэлементов этими методами, все они используют фотометрические окончания.

При определении валовых форм кобальта(II), меди(II) и цинка по методу Г.Я. Ринькиса органические вещества почвы озоляют прокаливанием в муфеле, действием смеси неорганических кислот или чаще всего действием паров азотной кислоты с последующим растворением остатка в соляной кислоте. В полученном солянокислом растворе определяют содержание меди и цинка фотометрически в виде комплексов с дитизоном. Кобальт определяют также фотометрически в виде оранжево-красного комплекса с нитрозо-R-солью при pH 6. Мешающее действие железа(III) устраняют добавлением смеси фосфорной и азотной кислот. Но помимо железа на определение кобальта влияет

присутствие меди и цинка, удаление которых методикой не предусмотрено. Для отделения ионов кобальта от меди и цинка целесообразно использовать катионный обмен.

При определении валовых форм микроэлементов по К.В. Веригиной образец почвы обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот (после прокаливания в муфеле для удаления органических веществ). Остаток после разложения почвы переводят в солянокислый раствор и извлекают из него в виде комплексных дитизонатов: медь (при pH 2), смесь цинка и кобальта (при pH 8,2). Разрушив дитизонат, определяют медь фотометрически в виде комплекса с диэтилдитиокарбаминатом. Поскольку дитизонат цинка легко разлагается разбавленной хлороводородной кислотой, его отделяют от кобальта и определяют фотометрически с дитизоном. Содержание кобальта определяют также фотометрически в виде оранжево-красного комплекса с нитрозо-R-солью (после разрушения дитизоната). Таким образом, метод К.В. Веригиной позволяет определять фотометрически три микроэлемента из одной порции раствора. Однако, извлекая медь дитизоном, приходится строго выдерживать pH 2, так как при pH 3 уже возможно частичное соизвлечение цинка, а при pH 6 — даже кобальта. Помимо этого длительные операции извлечения цинка и кобальта в виде дитизонатов, последующее разрушение дитизоната цинка для отделения от кобальта, повторная экстракция дитизоном, разрушение дитизоната кобальта смесью неорганических кислот — все это сильно усложняет анализ, делает его громоздким. В этом случае также целесообразнее отделять кобальт от цинка методом ионообменной хроматографии.

Метод Д.П. Малюги основан на использовании рубеановодородной кислоты, позволяющей вести определение меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка. Осадок рубеанатов этих микроэлементов разрушают концентрированной серной кислотой, которую затем удаляют выпариванием. Остаток растворяют в хлороводородной кислоте и определяют медь фотометрически с диэтилдитиокарбаминатом натрия, кобальт (после концентрирования путем выпаривания) — также фотометрически в виде комплекса с нитрозо-R-солью, никель — фотометрически в виде розового диметилглиоксимата. Однако на взаимодействие кобальта с нитрозо-R-солью влияют другие микроэлементы, если соотношение кобальт — медь превышает 1:50; кобальт — никель 1:100 или кобальт — железо 1:1500. Определение кобальта этим методом связано с потерями и дает ошибку около 7%; в случае бедных кобальтом почв ошибка может быть больше. Хроматографическое разделение меди, кобальта, никеля и цинка могло бы служить усовершенствованию этого метода.

Фотометрические окончания имеют и методы определения подвижных форм физиологически активных микроэлементов в почвах.

По методу Я.В. Пейве доступный растениям кобальт(II) извлекают из почвы 10%-ной HCl и определяют фотометрически в виде оранжево-красного комплекса с нитрозо-R-солью (после устранения окраски мешающих соедине-

ний железа и никеля действием азотной кислоты). Для анализа бедных кобальтом почв предусмотрено концентрирование солянокислой вытяжки путем многократного выпаривания, что увеличивает продолжительность анализа и, по-видимому, ведет к частичной потере микроэлементов. Многократное выпаривание необходимо и перед фотометрическим определением подвижной меди(II) по Я.В. Пейве в 1 н. солянокислой вытяжке из почвы с помощью 8-меркаптохинолина (вместо этого целесообразнее применять катионообменное концентрирование, лишенное недостатков, связанных с многократным выпариванием).

Метод Г.Я. Ринькиса предусматривает извлечение из почвы подвижной меди 1 н. раствором HCl, обменного цинка — 1 н. раствором хлорида калия, подвижного кобальта — 1—2 н. азотной кислотой. К профильтрованной почвенной вытяжке добавляют концентрированную азотную кислоту и пероксид водорода (при определении кобальта), выпаривают, растворяют сухой остаток в концентрированной азотной кислоте при нагревании, устанавливают pH 5,5 с помощью ацетата натрия [для маскировки железа(III) добавляют цитрат натрия]. Подвижный кобальт(II) определяют фотометрически в виде комплекса с нитрозо-R-солью при pH 6. Подвижную медь(II) определяют при pH 2, а обменный цинк — при pH 5—5,5 методом дитизоновой экстракции после удаления мешающих анализу органических веществ и железа(III) действием раствора аммиака с массовой долей NH_3 12,5%. Окраску дитизонатов меди или цинка сравнивают со стандартным раствором на фотоэлектроколориметре.

При определении этим методом кобальта и цинка в обедненных микроэлементами почвах также неизбежно концентрирование вытяжек путем многократного выпаривания или катионного обмена.

Для определения нуждаемости растений в микроэлементах по К.К. Бамбергу служат вытяжки 0,01 н. по HCl. При определении меди и цинка разрушают органические вещества почвы озолением и действием концентрированной HCl, доводят раствором аммиака pH до 2—2,4, связывая железо(III) добавлением фосфорной кислоты (или гидрофосфата аммония). Медь и цинк определяют также фотометрически в виде комплексов с дитизоном.

Определение микроэлементов перечисленными методами в растениях отличается лишь техникой подготовки образцов к анализу.

Из этого краткого обзора видно, что общепринятые методы определения физиологически активных ионов — микроэлементов — в почвенных вытяжках и других биологических материалах основаны на использовании фотометрического анализа.

ГЛАВА XXVI

АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Спектрофотометрический анализ, как и фотометрический, основан на законе светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера (гл. XXV, § 1), но объединяет главным образом методы, основанные на измерении поглощения растворами монохроматических излучений. Преимущество использования монохроматических излучений состоит в том, что при этом повышается точность определений, измерение светопоглощения в узком участке спектра позволяет увеличить селективность и чувствительность прибора — спектрофотометра.

Различия в устройстве оптических приборов, применяемых для спектрального разложения света, делают возможным спектрофотометрический анализ в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Использование монохроматического излучения дает возможность выбрать участок спектра, где светопоглощение системы мало зависит от колебаний pH, солевого состава и других факторов. Использование монохроматического излучения позволяет проводить измерения в присутствии посторонних веществ, поглощающих свет в областях спектра, близких к максимуму поглощения определяемого компонента. Применение монохроматического излучения повышает селективность абсорбционных фотометрических определений.

При спектрофотометрических определениях, как и в колориметрии, используют реакции, дающие соединения с большими поглощающими свойствами, преимущественно — реакции комплексообразования. Поэтому спектрофотометрические определения обычно складываются из двух стадий: выполнения химической реакции и измерения поглощения полученного раствора на спектрофотометре.

Большинство спектрофотометров позволяет измерять как пропускание (T), так и абсорбционность раствора (A). Поэтому для вычисления концентрации определяемого вещества используют несколько методов.

Графический метод основан на использовании градуировочного графика, построенного в координатах A — c. Измеряют абсорбционность эталонных (стандартных) растворов при определенной длине волны, а затем — анализируемого раствора. По градуировочному графику находят концентрацию вещества.

Если анализируемый раствор подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера, то готовят только два раствора: эталонный с концентрацией вещества $c_э$ и исследуемый с концентрацией — c_x. По результатам измерения вычисляют концентрацию определяемого вещества

$$c_x = A_x c_э / A_э, \quad (1)$$

где A_x и $A_э$ — абсорбционность анализируемого и эталонного растворов.

Иногда вычисляют концентрацию вещества по известному коэффициенту погашения раствора.

Спектрофотометрический анализ применяют для определения в растворах небольших концентраций одного компонента (алюминия, марганца, молибдена, кобальта, свинца) или нескольких компонентов при совместном присутствии (кобальта и никеля, хрома и марганца, висмута и свинца). Метод используют для определения микроколичеств одного компонента (например, меди) на фоне макроколичеств других компонентов (например, никеля и кобальта).

Абсорбционные фотометрические методы служат для исследования равновесий в растворах, реакций протолиза, определения состава и констант устойчивости комплексных соединений.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРОВ

Из аппаратуры отечественного производства наиболее распространены неавтоматические однолучевые спектрофотометры типа СФ-16 и СФ-26, а также автоматически регистрирующие спектрофотометры СФ-10, СФ-14 и СФ-40.

Неавтоматические спектрофотометры имеют одинаковую принципиальную оптическую схему. Монохроматор их имеет диспергирующую призму, которая разлагает сплошное излучение на спектр и через выходную щель проходит излучение определенной монохроматичности.

Кварцевая оптика позволяет измерять коэффициент пропускания и абсорбционность прозрачных жидких (и твердых) веществ в широком диапазоне длин волн. Эти спектрофотометры используют для регистрации спектров поглощения в области 1100—220 нм, т.е. в ближайшей инфракрасной (760—1100 нм), видимой (400—760 нм) и ультрафиолетовой (185—400 нм) областях спектра.

С помощью фотоэлемента и специального усилителя последовательно сравнивают световые потоки, прошедшие через раствор сравнения и анализируемый раствор.

Источниками излучения в этих спектрофотометрах служат водородная лампа (область 200—350 нм) и вольфрамовая лампа (видимая и ИК области). Используются сурьмяно-цезиевый и кислородно-цезиевый фотоэлементы.

Спектрофотометр СФ-26, выпускаемый Ленинградским оптико-механическим объединением, относится к неавтоматическим, имеет кварцевую оптику и два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый для измерений в области спектра от 186 до 650 нм и кислородно-цезиевый — от 600 до 1100 нм (рис. 48). Шкала спектрофотометра СФ-26 отрегулирована в процентах пропускания анализируемого образца (T) и в единицах абсорбционности (A).

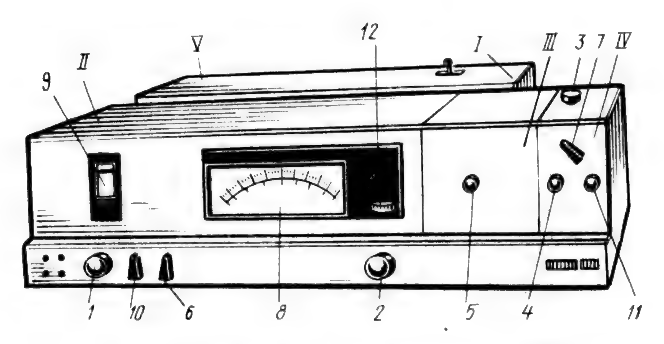


Рис. 48. Внешний вид спектрофотометра СФ-26:

I – осветитель; II – монохроматор; III – кюветная камера; IV – камеры фотоприемников и усилителя; V – блок стабилизированного электропитания; *1* – рукоятка установки длин волн; *2* – микровинт установки ширины выходной щели; *3* – переключатель фотоэлементов; *4* – рукоятка шторки фотоэлементов; *5* – рукоятка смены положения каретки кювет; *6*, *7* – рукоятки чувствительности прибора "тонко" и "грубо"; *8* – микроамперметр; *9* – шкала длин волн; *10* – рукоятка переключений диапазона измерений; *11* – переменный резистор компенсации темнового тока усилителя – "грубо" и "тонко"; *12* – шкала оптической плотности (абсорбционности)

Спектрофотометр СФ-26 представляет собой однолучевой прибор, предназначенный для определения абсорбционности или коэффициента пропускания жидких и твердых веществ.

Прибор состоит из монохроматора, кюветного отделения, двух сменных источников излучения, усилителя и стабилизатора (рис. 49). От источника *1* излучение попадает на зеркальный конденсор *2*, направляющий его на плоское поворотное зеркало *3* и дающий изображение источника излучения в плоскости входной щели *4*. Через входную щель и кварцевую пластинку *5* излучение

падает на зеркальный объектив *6* и отраженное направляется на призму *7*. Диспергированный пучок снова возвращается на объектив и фокусируется линзой *8* на выходной щели.

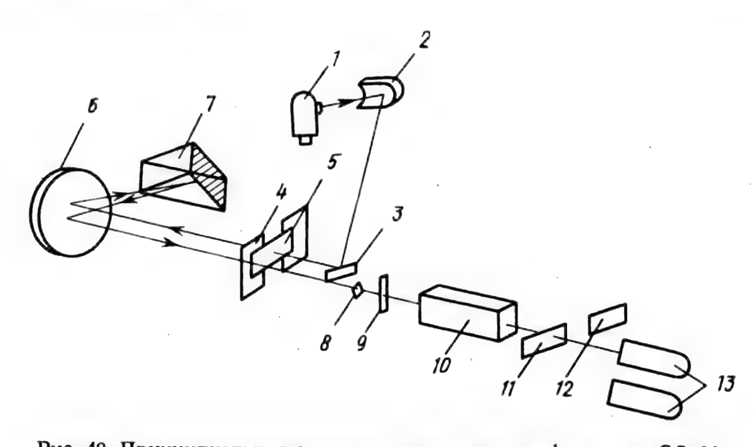


Рис. 49. Принципиальная оптическая схема спектрофотометра СФ-26:

1 – источник света; *2* – конденсор; *3* – зеркало; *4* – щель; *5* – кварцевая пластина; *6* – объектив; *7* – призма; *8* – линза; *9* – светофильтр; *10* – кювета; *11* – поворотное зеркало; *12* – шторка; *13* – фотоэлемент

Монохроматическое излучение проходит при вращении призмы через светофильтр *9*, кювету *10* и при помощи поворотного зеркала *11* направляется на светочувствительный слой одного из фотоэлементов.

У спектрофотометра СФ-26 источниками излучения служат дейтериевая лампа ДДО-30 и лампа накаливания ОП-33-03. Сменяются они переключением зеркального конденсора.

Для измерения абсорбционности в монохроматический пучок поочередно вводят растворитель (или стандартный раствор) и исследуемый раствор. Вводя кювету с растворителем, стрелку измерительного прибора устанавливают на 100% пропускания (путем регулирования ширины щели). Затем вводят в поток света кювету с исследуемым раствором, вследствие чего стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению интенсивности светового потока. Отсчитывают абсорбционность раствора или коэффициент пропускания по шкале.

Кюветы с растворителем или испытуемым раствором устанавливаются в кюветной камере на специальной каретке, перемещаемой снаружи рукояткой.

Спектрофотометр "Спекол-10" — наиболее распространенная модификация спектрофотометров — колориметров типа "Спекол" фирмы "Цейс" (ГДР).

Это универсальный однолучевой спектрофотометр со стеклянной оптикой,

которая дает возможность измерять абсорбционность истинных или коллоидных растворов (A), а также их светопропускание (T) в диапазоне 340—850 нм. Монохроматором служит дифракционная решетка с 651 штрихом/мм$^{-1}$, выделяющая спектральную полосу пропускания шириной 12 нм. В качестве приемника излучения используется высокочувствительный селеновый фотоэлемент. Источниками света служат две лампы: ртутная мощностью 40 Вт для работы в диапозоне длин волн 340—460 нм и лампа накаливания мощностью 30 Вт — в диапазоне 420—850 нм. Лампы и усилитель питаются от высокостабилизированного источника тока (рис. 50).

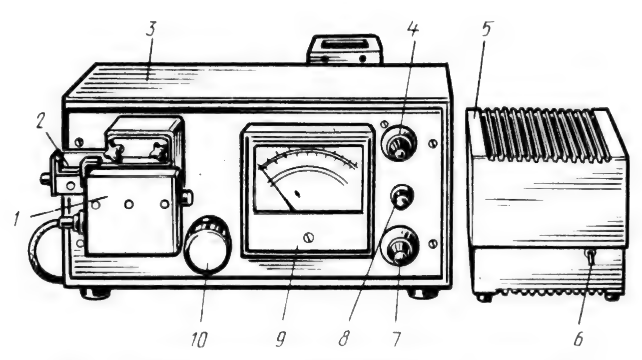


Рис. 50. Внешний вид спектрофотометра "Спекол-10":

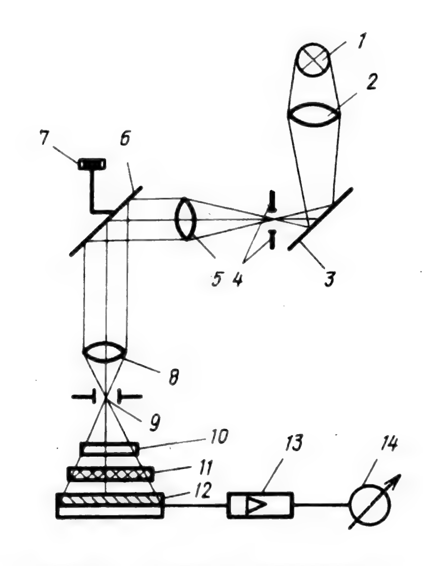
1 – рукоятка светового затвора; *2* – кюветная камера; *3* – блок монохроматора; *4* – резистор для установки стрелки прибора на 100% шкалы пропускания или на 0 абсорбционности; *5* – блок источника стабилизированного питания прибора; *6* – тумблер включения прибора; *7* – резистор для установки гальванометра на нуль (ручка "0"); *8* – переключатель усиления прибора; *9* – миллиамперметр; *10* – ручка установки требуемой длины волны

На оптической схеме спектрофотометра "Спекол-10" (рис. 51) можно проследить его работу. Лучи света от источника излучения *1* попадают на конденсор *2*, собираются в пучок при помощи зеркала *3* и посылаются на входную щель монохроматора *4*. Объектив *5* придает лучам света параллельный ход и направляет их на дифракционную решетку *6*, где они разлагаются на спектр. Разложенный (диспергированный) свет фокусируется линзой *8* на выходную щель *9*, где и возникает изображение спектра. Вращая дифракционную решетку *6*, с помощью рукоятки *7* перемещают спектр относительно щели и получают монохроматический свет различных длин волн (с точностью до 1 нм).

Далее монохроматический пучок света проходит через линзу *10* и кювету с анализируемым раствором *11* на фотоприемник *12*. Возникающий при этом фототок подается на усилитель *13* и регистрируется миллиамперметром *14*.

Рис. 51. Оптическая схема спектрофотометра "Спекол-10":

1 – источник излучения; *2* – конденсорная линза; *3* – поворотное зеркало; *4* – входная щель монохроматора; *5* – объектив коллиматора; *6* – дифракционная решетка; *7* – рукоятка регулирования угла наклона дифракционной решетки; *8* – фиксирующая линза; *9* – выходная щель монохроматора; *10* – линза; *11* – кювета с анализируемым раствором; *12* – фотоприемник; *13* – усилитель фототока; *14* – миллиамперметр



Спектрофотометр "Спекол-10" прост и надежен в работе, используется в лабораториях массового анализа.

§ 3. ИЗМЕРЕНИЕ НА НЕАВТОМАТИЧЕСКИХ СПЕКТРОФОТОМЕТРАХ

Неавтоматические спектрофотометры СФ-16 и СФ-26 имеют сходную оптическую схему. Попадая на катод фотоэлемента, монохроматическое излучение вызывает фототок, который усиливают и измеряют на выходе усилителя компенсационным методом. Зная зависимость между компенсирующим напряжением и фототоком, градуируют шкалу отсчетного барабана в единицах абсорбционности и пропускания.

Поскольку в неавтоматических спектрофотометрах определяют относительное изменение интенсивности излучения, прибор измеряет не абсолютную величину фототока, а лишь его уменьшение при переходе от растворителя к анализируемому раствору. Поэтому, когда вместо кюветы с растворителем помещают кювету с анализируемым раствором, стрелка миллиамперметра отклоняется вправо. Ее возвращают к нулю с помощью отсчетного потенциометра, поворачивая рукоятку, и по шкале определяют абсорбционность.

Работая на спектрофотометрах, тщательно соблюдают все правила техники безопасности, предусмотренные инструкцией. Аккуратно обращаются с кварцевыми кюветами. Соблюдают режим включения водородной лампы и стабилизатора. Фотоэлементы переключают возможно осторожнее (поворачивая рукоятку переключателя до упора).

§ 4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ВИДЕ МОЛИБДЕНОВАНАДАТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ *

Этот метод основан на спектрофотометрировании молибденованадатофосфорной кислоты $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$, окрашенной в желтый цвет. Максимум поглощения находится при 315 нм, т.е. в ультрафиолетовой области. Оптимальная кислотность фотометрируемого раствора должна быть 0,5—1,0 н. по азотной кислоте. Она зависит и от концентрации молибдена(VI).

Приготовление стандартного раствора фосфора(V). Стандартным служит раствор дигидрофосфата калия, содержащий 0,1 мг фосфора в 1 мл.

Построение градуировочного графика. В пять пронумерованных колб вместимостью 50 мл налейте по 20 мл дистиллированной воды, отмерьте в колбы соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора соли фосфора, добавьте в каждую колбу 1 мл разбавленной (1:2) азотной кислоты, 5 мл раствора ванадата аммония[1] и 5 мл молибденового реагента. Дайте колбам постоять 5 мин, доведите объемы растворов водой до метки и тщательно перемешайте.

Полученные эталонные растворы содержат фосфора соответственно 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мг в 1 мл. Вместо раствора сравнения используйте дистиллированную воду.

Измерьте абсорционность всех растворов при длине волны 315 нм в кювете шириной 2 см на одном из неавтоматических спектрофотометров. По найденным значениям абсорбционности постройте градуировочный график.

Ход определения фосфора(V) в растворе. Получите у преподавателя примерно 20 мл исследуемого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл. Проведите с ним все операции и добавьте те же реактивы, что и при приготовлении эталонных растворов. Измерьте его абсорбционность также при длине волны 315 нм в кювете шириной 2 см.

Содержание фосфора(V) в исследуемом растворе найдите по градуировочному графику. Фотометрирование повторите три раза и возьмите среднее значение.

---

[1] Для приготовления раствора ванадата аммония растворяют 2,5 г NH_4VO_3 в 500 мл горячей воды, охлаждают, прибавляют 20 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора до 1 л.

§ 5. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ВИДЕ ПЕРМАНГАНАТА*

Определение основано на окислении марганца(II) персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра как катализатора до малиново-фиолетовых перманганат-ионов (гл. XI, § 2).

Анализируемый раствор не должен содержать восстановителей, в частности хлорид-ионов, препятствующих окислению марганца(II) до марганца(VII).

Абсорбционность растворов измеряют одним из неавтоматических спектрофотометров.

Приготовление эталонного (стандартного) раствора соли марганца. Сначала готовят точно 0,1 н. раствор перманганата калия.

Затем 9,1 мл этого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Полученный эталонный раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб вместимостью 50 мл перенесите пипеткой соответственно 10, 12, 14, 16, 18 и 20 мл эталонного (стандартного) раствора перманганата калия. Добавьте во все колбы по 1 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3), доведите объем раствора в каждой колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешайте.

Измерьте абсорбционность всех полученных растворов при длине волн 526 нм в кювете шириной 2 см. В качестве нулевого раствора используйте дистиллированную воду. По найденным значениям абсорбционности постройте градуировочный график.

Ход определения марганца(II) в растворе. В мерную колбу вместимостью 50 мл поместите 5 мл исследуемого раствора, содержащего 0,05—1,0 мг марганца, добавьте 1 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см^3), 0,5 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7 г/см^3) и 30 мл дистиллированной воды. Тщательно перемешайте полученный раствор, прибавьте к нему 1 мл раствора с массовой долей нитрата серебра 0,1% и 5 мл свежеприготовленного раствора персульфата аммония с массовой долей 25%.

Нагревайте смесь на водяной бане при 70—80°C до тех пор, пока малиново-фиолетовая окраска раствора не перестанет усиливаться. Затем содержимое колбы охладите, доведите объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешайте.

Дайте раствору постоять 10—15 мин и измерьте абсорбционность его на неавтоматическом спектрофотометре при длине волны 526 нм в кювете шириной 2 см. В качестве нулевого раствора используйте дистиллированную воду.

Содержимое марганца(II) в исследуемом растворе найдите по градуировочному графику. Повторите определение три раза и возьмите среднее.

§ 6. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВИДЕ ОКСИХИНОЛЯТА

Катион алюминия образует с 8-оксихинолином не растворимый в воде оксихинолят (гл. XI, § 2), который хорошо растворяется в тетрахлориде углерода и сообщает ему устойчивую соломенно-желтую окраску, удобную для спектрофотометрического определения. Концентрацию алюминия в растворе определяют методом сравнения с одним эталонным (стандартным) раствором.

В анализируемом растворе не должно быть железа(III), титана(IV) и других катионов, образующих оксихиноляты, растворимые в органических растворителях.

Приготовление эталонного (стандартного) раствора соли алюминия. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 1,000 г металлического алюминия (х.ч.), растворяют в 8 мл хлороводородной кислоты (пл. 1,12 г/см^3), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем 10 мл этого раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Эталонный раствор содержит 0,1 мл алюминия в 1 мл.

Ход определения алюминия в растворе. Возьмите в делительную воронку 20 мл воды, 0,5 мл эталонного раствора соли алюминия, прибавьте 1 каплю 1 н. хлороводородной кислоты и 0,5 мл раствора с массовой долей 8-оксихинолина 5% в 2 н. уксусной кислоте, перемешайте. Затем прилейте в делительную воронку 1 мл 2 н. раствора ацетата натрия. Снова перемешайте и добавьте еще 2 мл раствора ацетата натрия.

После этого приступайте к экстрагированию. К раствору в делительной воронке прилейте 5—7 мл тетрахлорида углерода, взбалтывайте 1—2 мин и слейте слой органического растворителя в мерную колбу вместимостью 25 мл. Повторите экстрагирование еще два раза, сливая органический растворитель в ту же мерную колбу.

Затем объем раствора в мерной колбе вместимостью 25 мл доведите тетрахлоридом углерода до метки и перемешайте.

Измерьте абсорбционность этого раствора на неавтоматическом спектрофотометре при длине волны 390 нм в кювете длиной 1 см.

Описанные операции повторите еще раз, взяв 0,5 мл нейтрального анализируемого раствора вместо эталонного. Анализируемый раствор может содержать 10—200 мг алюминия в 25 мл.

Концентрацию алюминия в анализируемом растворе вычислите по уравнению $c_x = A_x c_э / A_э$.

Определение повторяют два раза и берут среднее.

ГЛАВА XXVII

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Атомно-абсорбционная спектроскопия — это аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбужденными) атомами[1].

В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень.

В ходе определения часть анализируемого образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяемого элемента. Атомный пар получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, бóльшая часть их остается в основном (невозбужденном) состоянии. Невозбужденные атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. Вследствие этого оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускаемое через плазму излучение ослабляется.

Использование резонансного излучения делает этот процесс высокоселективным. Метод обладает достаточной чувствительностью (порядка 10^{-4}%). Ошибка этого метода также достаточно высока и составляет 1—5%.

Поглощение света атомами описывается законом убывания интенсивности прошедшего монохроматического излучения I_ν, которое зависит от толщины слоя плазмы l и концентрации c поглощающих атомов:

---

[1] Подробно см.: **Прайс В.** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., 1976.

$$I_\nu = I_{0\ \exp} - (K_\nu lc), \tag{1}$$

где K_ν — коэффициент поглощения на атом в центре линии поглощения; I_0 — интенсивность падающего на плазму монохроматического излучения. Логарифмируя это выражение, получаем

$$A = \lg(I_\nu/I_0) = k_\nu lc, \tag{2}$$

где A — абсорбционность поглощающего слоя плазмы; k_ν — коэффициент абсорбции.

Эта зависимость аналогична закону Бугера -- Ламберта — Бера и графически выражается прямой линией. Но коэффициенты атомного поглощения характеризуются значениями порядка $n \cdot 10^8$, т.е. приблизительно на три порядка больше молярных коэффициентов светопоглощения для цветных реакций в водных растворах ($n \cdot 10^5$).

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции достаточно просты и не требуют много времени.

§ 2. АППАРАТУРА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Установки для атомно-абсорбционной спектроскопии всегда содержат разрядную трубку (т.е. лампу с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента), горелку-атомизатор, монохроматор, фотоумножитель, усилитель переменного тока и выходной измерительный прибор.

Принципиальная схема установки для атомно-абсорбционного анализа показана на рис. 52. Свет от разрядной трубки *1*, испускающей линейчатый спектр определяемого элемента, пропускают через пламя горелки *2*, в которое впрыскивают тонкий аэрозоль анализируемого вещества. Область спектра, соответствующую расположению измеряемой резонансной линии, выделяют монохроматором *3*. Затем излучение выделенной линии поступает на фотоумножитель или фото-

элемент 4. Выходной ток его усиливается в блоке 5 и регистрируется измерительным прибором 6.

Интенсивность резонансного излучения измеряют дважды: до распыления анализируемого образца в пламени и в момент его распыления. Разность между этими отсчетами и служит мерой абсорбции, а значит, и мерой концентрации определяемого элемента.

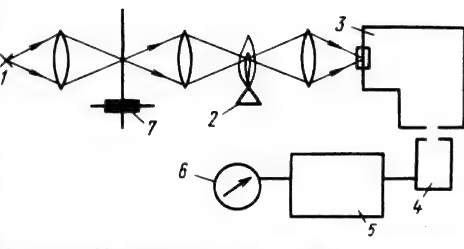


Рис. 52. Установка для атомно-абсорбционного анализа:

1 – разрядная трубка – источник резонансного излучения; *2* – горелка-атомизатор; *3* – монохроматор; *4* – фотоэлемент (фотоумножитель); *5* – усилитель; *6* – измерительный прибор; *7* – модулятор

Для диспергирования излучений в монохроматорах служат призмы или дифракционные решетки. Исследуют главным образом ультрафиолетовую и видимую области спектра.

Для атомизации различных элементов используют пламена: воздух — светильный газ, воздух — пропан, воздух — водород, воздух — ацетилен, кислород — ацетилен, оксид азота(I) — ацетилен.

Модулирование излучения (с помощью вращающегося диска-модулятора 7) необходимо потому, что иногда свечение линий исследуемого элемента в пламени оказывается более интенсивным, чем от полого катода. После модулирования излучение измеряют без помех.

В однолучевом варианте установки применяют калибровку по стандартным растворам, которая позволяет связать отсчеты измерительного прибора с концентрацией присутствующего в растворе элемента.

Двухлучевые установки меньше зависят от колебаний электрического напряжения. При работе двухлучевым методом излучение, идущее от разрядной трубки, разделяется на два луча, из которых только один проходит через пламя; регистрирующее устройство сравнивает интенсивности этих лучей.

Для определения небольшого числа (одного или двух) элементов сконструирован более простой прибор, не имеющий монохроматора.

Иногда перед определением исследуемый элемент выделяют из образца с помощью экстракции или хроматографии. Это позволяет повысить чувствительность определений еще в три раза и более.

Промышленность выпускает атомно-абсорбционные спектрофотометры типов С-302, С-112 и "Сатурн" с чувствительностью определения элементов 0,01—0,5 мкг/мл. Получили распространение также приборы фирмы "Цейс" AAS-1 и AAS-2.

На рис. 53 показаны основные блоки атомно-абсорбционного спектрофотометра "Сатурн-2".

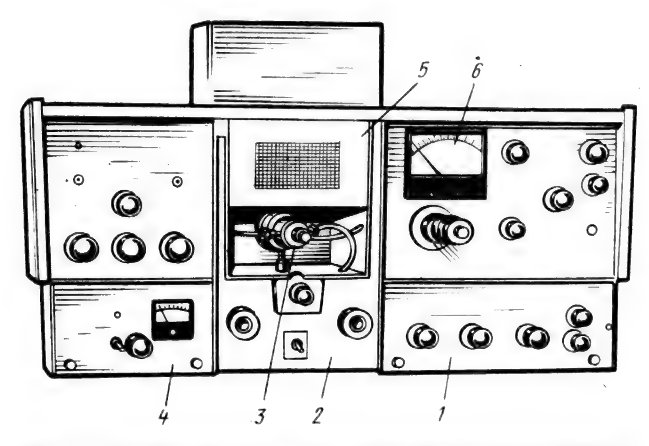


Рис. 53. Передняя панель атомно-абсорбционного спектрофотометра "Сатурн":

1 – спектральный блок; *2* – блок подготовки газов; *3* – распылитель; *4* – блок стабилизированного напряжения; *5* – камера сгорания; *6* – миллиамперметр

При подготовке "Сатурна-2" к работе выбирают оптимальные параметры источника света и спектрального прибора, тип пламени, условия введения проб, готовят эталоны отбираемых проб.

При использовании пламени в качестве атомизатора измерения ведут следующим путем. Лампу с полым катодом подключают к источнику питания и устанавливают силу тока, обеспечивающую стабильную работу лампы. Затем подводят питание к фотоумножителю, усилителю и индикаторному прибору. Поджигают пламя при оптимальной скорости подачи горючего газа и окислителя, вводят в пламя растворитель (бидистиллят) и устанавливают нуль прибора на шкале индикатора. После этого анализируют эталонные растворы, вводя их в пламя в порядке возрастания концентраций.

Измерив концентрации эталонных растворов, вычерчивают градуировочный график зависимости абсорбционности от концентрации.

Наконец, вводят в пламя анализируемую пробу, измеряют ее абсорбционность и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого элемента.

Обслуживают установки для атомно-абсорбционного анализа высококвалифицированные инженеры-прибористы. Необходим инструктаж по технике безопасности и допуск к работе с газами.

§ 3. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Атомно-абсорбционный анализ — это универсальный метод определения следов большинства металлов (и некоторых неметаллов); применяется он и для определения высоких содержаний элементов.

К настоящему времени описаны методы атомно-абсорбционного определения 76 элементов в образцах материалов различного происхождения.

Возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии для определения большинства элементов периодической системы, высокая селективность и чувствительность, точность и быстрота измерений, а также доступность автоматизации определений способствовали широкому применению этого метода не только в металлургической, горной и химической промышленности (где традиционно применяется инструментальный анализ), но и в мало освоенных аналитиками областях: в сельском хозяйстве, экологических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине.

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5М уксусной кислотой.

Метод используется также в экологических исследованиях, при изучении загрязнения почв свинцом и никелем. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почвах.

В растительных материалах (после мокрого или сухого озоления) атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.

В пищевых (и кормовых) продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках.

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

ГЛАВА XXVIII

ЭМИССИОННЫЙ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА, ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на измерении интенсивности излучения атомов, возбужденных в пламени, электрической дуге, искре.

Анализируемый раствор вводят в пламя горелки; при этом первоначально атомы анализируемого вещества, поглощая энергию пламени, возбуждаются, т.е. некоторые электроны их переходят на более удаленные от ядра орбитали. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определенной длины волны. Получающиеся при этом спектры называют *спектрами испускания* или *эмиссионными спектрами*, откуда и название метода — эмиссионная фотометрия пламени.

Эмиссионные спектры в пламени довольно просты и состоят из нескольких спектральных линий, отличающихся характерной для каждого элемента длиной волны. Это позволяет по резонансному излучению различать анализируемые металлы, использовать эти спектры не только для качественного, но и для количественного анализа. Последний основан на том, что в определенном интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введенном в пламя. Характерную для элемента спектральную линию выделяют с помощью светофильтра, направляют на фотоэлемент, измеряют силу возникшего в нем тока гальванометром и определяют интенсивность излучения. Содержание определяемого элемента находят по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов.

Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ широко применяют при агрохимических и почвенных исследованиях, в химической промышленности, биологии, медицине. В агрохимической службе метод используют главным образом для определения содержания щелочных (калия, натрия), а также щелочно-земельных металлов (магния, кальция, стронция, бария), реже некоторых других (марганца, меди).

Метод эмиссионной пламенной фотометрии достаточно чувствителен. Для щелочных металлов чувствительность достигает 0,1—0,01 мкг

в 1 мл раствора, а для других — 0,1—5 мкг/мл. Точность определений составляет 2—4%.

Пламенно-фотометрические определения сопровождаются иногда помехами, связанными с наложением спектра сопутствующего элемента на излучение определяемого металла или же влиянием посторонних примесей на интенсивность излучения. Однако эти помехи устраняют путем подбора наиболее подходящих стандартных растворов, а также добавлением специальных реактивов.

§ 2. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА

Эмиссионный пламенный фотометр состоит из трех основных узлов: распылителя и горелки, светофильтра или монохроматора и измерительного устройства; принципиальная схема прибора показана на рис. 54.

Анализируемый раствор *1* превращают в аэрозоль при помощи распылителя *2* (работающего под действием сжатого воздуха или кислорода) и вводят в пламя *3* горючей смеси воздуха или кислорода с водородом (иногда с каким-нибудь углеводородом: ацетиленом, пропаном, бутаном). Точность и чувствительность пламенно-фотометрических определений в значительной степени зависят от степени распыления раствора и работы горелки. Светофильтр (или монохроматор) *4* выделяет из спектра определенную спектральную линию, используемую для измерения. Фотоэлемент *5* (или фотоумножитель), а также гальванометр *6* служат для измерения интенсивности спектральной линии.

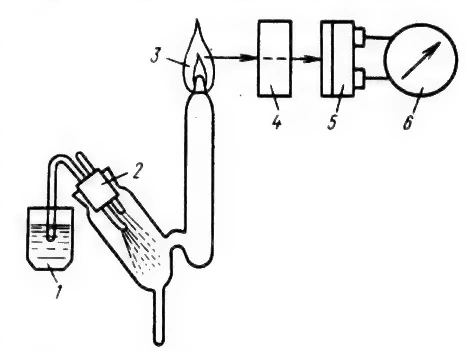


Рис. 54. Схема эмиссионного пламенного фотометра:

1 – анализируемый раствор; *2* – распылитель; *3* – пламя горелки; *4* – светофильтр (или монохроматор); *5* – фотоэлемент; *6* – гальванометр

Большое значение в этом методе имеет температура пламени. При сжигании смесей воздуха с пропаном или бутаном достигается температура 1700—1900°С и возбуждаются только атомы щелочных металлов. Для определения щелочно-земельных металлов необходимо пламя смеси воздуха с ацетиленом, дающее температуру около 2300°С. Уни-

версальным считают пламя смеси кислорода с водородом (2500°C) или с ацетиленом (3150°C).

Все пламенно-фотометрические определения выполняются только под руководством и при помощи преподавателя. Прежде чем приступить к определению, необходимо пройти инструктаж по технике безопасности работы на пламенном фотометре, иметь допуск к работе с газами и газовыми баллонами, четко представлять себе этапы определения, строго соблюдать все правила.

§ 3. ТИПЫ ПЛАМЕННЫХ ФОТОМЕТРОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

В лабораторной практике используют как пламенные фотометры со светофильтрами, так и спектрофотометры для пламенной фотометрии.

Пламенные фотометры со светофильтрами служат главным образом для определения в растворах калия, натрия, кальция и иногда лития, т.е. для анализа объектов простого состава. Работают они обычно на низкотемпературном пламени смесей горючих газов с воздухом; распылители их снабжены специальными камерами для удержания крупных капелек аэрозоля, не испаряющихся в пламени. В нашей стране выпускаются пламенные фотометры марок ФПФ-58, ФПЛ-1 и ПФМ.

Спектрофотометры для пламенной фотометрии более чувствительны и обеспечивают высокую монохроматизацию излучения. Они снабжены специальными горелками для сжигания смесей горючих газов с кислородом, причем газы смешиваются у выхода из сопла, анализируемый раствор впрыскивается непосредственно в пламя. Примером спектрофотометра для пламенной фотометрии может служить прибор ПАЖ-1.

Пламенный фотометр Цейса (ГДР) работает на горючих газах (ацетилене, светильном газе, пропан-бутане, парах бензина) в смеси с воздухом, но не с кислородом. К используемым при этом газовым баллонам присоединяют редукторы для понижения давления газа и поддержания его постоянным перед введением в фотометр (присоединяет редукторы к баллонам специалист по автогенной сварке). Этот прибор может также работать на природном газе от сети, что дает ему определенные преимущества. Горелка снабжена насадками (сетками, предотвращающими проскок пламени) для сжигания различных газов. Фотометр Цейса снабжен комплектом из пяти светофильтров со следующими максимумами светопропускания (нм): для определения калия 769,9, лития 678,8, кальция 622, натрия 589,9, магния 384.

Обычно определения выполняют с помощью градуировочного графика.

Пламенный фотометр "ФЛАФО-4" (ГДР) предназначен для определения калия, натрия и кальция в растворах; работает на пламени смеси пропана с воздухом. Это двухканальный фотометр, что позволяет определять одновременно два элемента в одной пробе. Чувствительность определений на нем составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мкг калия или натрия в 1 мл (рис. 55).

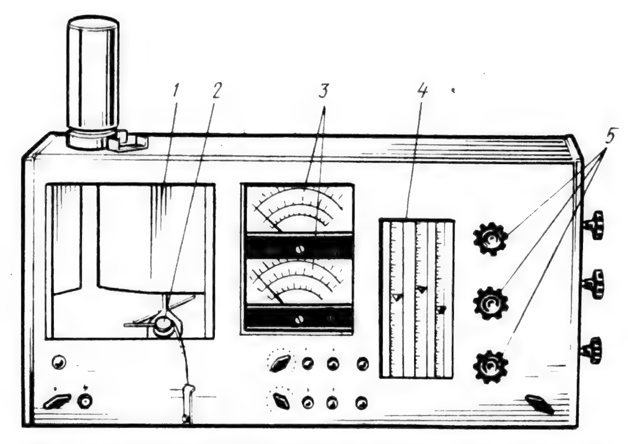


Рис. 55. Передняя панель эмиссионного пламенного фотометра "Флафо-4":

1 – камера сгорания; *2* – устройство для забора и распыления исследуемого раствора; *3* – миллиамперметры; *4* – расходомеры; *5* – рукоятки кранов, регулирующих расход воздуха и газа

Пламенный фотометр "ФЛАФО-4" имеет светофильтры, пропускающие только излучения аналитических линий, характерных для определяемого элемента. Изображение пламени при помощи линз проецируется на приемник излучения, которым служит селеновый фотоэлемент. Содержание элементов в растворе определяют по градуировочному графику.

Фотометр пламенный лабораторный ФПЛ-1 — фильтровый фотометр для количественного определения калия, натрия и кальция в растворах; источником возбуждения спектров служит пламя горючей смеси пропан — бутан — воздух. Для выделения спектральных линий определяемых элементов используют интерференционные светофильтры с максимумами светопоглощения (нм): для калия 785, кальция 622 и натрия 589. Мешающие излучения поглощаются адсорбционными светофильтрами. Продолжительность одного измерения около 30 с. В пламенном фотометре ФПЛ-1 фотоприемником является фотоэлемент Ф-9, а выходной сигнал фиксируется стрелочным амперметром М-266-М. Нижние пределы определения для калия и натрия 0,5 мкг/мл (или $5 \cdot 10^{-5}$%), а для кальция 5 мкг/мл ($5 \cdot 10^{-4}$%). Определения выполняют по градуировочным графикам.

Анализатор жидкости пламенно-фотометрический ПАЖ-1 (пламенный анализатор жидкости) выпускается Киевским заводом аналитических приборов. Это современный, весьма совершенный (но слишком сложный в учебной работе) прибор, предназначенный для определения микроколичеств лития, натрия, калия и кальция в растворах методом спектрофотометрии пламени.

Пламенный спектрофотометр ПАЖ-1 применяют на атомных и тепловых электростанциях при анализе вод и топлив. Он работает на горючих смесях пропан — бутан — воздух или природный газ — воздух.

Этот прибор состоит из пламенно-спектрофотометрического анализатора, специального мембранного компрессора, регулятора давления газа, газобаллонного редуктора, баллона с пропан-бутаном и стабилизатора напряжения; имеет сложную оптическую систему.

Содержание металлов в растворах находят по градуировочному графику, полученному с помощью стандартных растворов.

Пламенный фотометр типа ПФМ, чаще применяемый в агрохимических лабораториях, рассмотрим более подробно (рис. 56). Он состоит из блока фотометра и блока питания. В первом размещены основные узлы прибора, а во втором — компрессор и выпрямитель. Основные узлы фотометра — это горелка с распылителем, оптическая система со светофильтрами, мультищелочной фотоэлемент с усилителем и микроамперметром. Область спектральной чувствительности фотоэлемента 360—850 нм.

При работе от компрессора блока питания сжатый воздух поступает в регулятор давления *1* и затем в распылитель горелки *2*. Вырываясь из камеры распыления в камеру смешения, воздух вызывает разрежение в капиллярной трубке, раствор засасывается в нее из стаканчика, а при выходе из капилляра распыляется в аэрозоль. В камере смешения получившийся высокодисперсный аэрозоль перемешивается с горючим газом, необходимое давление которого поддерживается регулятором *4* с помощью водяного манометра *5*. Проходя через отверстия в колпачке горелки, смесь аэрозоля с горючим газом поступает в пламя, где и сгорает. Под действием энергии пламени атомы определяемого элемента переходят в возбужденное состояние, выделяют энергию в виде характерного излучения. Световой поток направляется рефлектором *8* в фокус конденсора *9*, пройдя параллельным пучком через светофильтр *10* и собирательную линзу *11*, попадает на фотоэлемент *12*. Помимо этого между пламенем и конденсором расположена еще диафрагма, рукоятка *13* которой может перемещаться в положения "1", "2" или "3" (в последнем положении диафрагма полностью перекрывает световой поток). Плавное регулирование интенсивности

светового потока достигается ирисовой диафрагмой *14*, снабженной рукояткой со шкалой от 0 до 100 делений, соответствующих максимальному раскрытию диафрагмы.

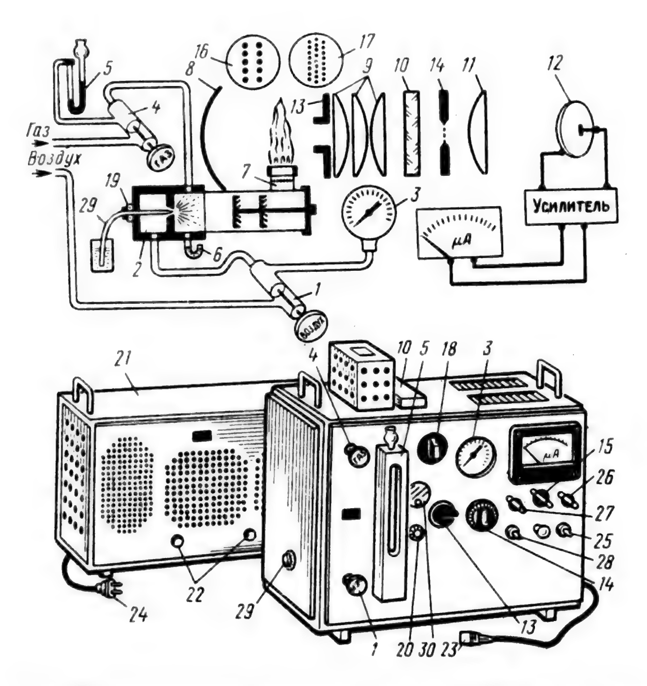


Рис. 56. Эмиссионный пламенный фотометр ПФМ и его схема:

1 – регулятор давления воздуха; *2* – распылитель горелки; *3* – манометр для регулировки давления воздуха; *4* – регулятор давления газа; *5* – водяной манометр; *6* – трубка для слива конденсата в приемник; *7* – горелка; *8* – рефлектор; *9* – конденсор; *10* – светофильтр; *11* – линза; *12* – фотоэлемент; *13* – постоянная диафрагма для регулирования интенсивности светового потока; *14* – ирисовая диафрагма для плавного управления световым потоком; *15* – переключатели чувствительности стрелочного микроамперметра; *16* – колпачок горелки с крупными отверстиями; *17* – колпачок горелки с мелкими отверстиями; *18* – ручка переключения светофильтров; *19* – колпачок; *20* – кнопка "зажигание"; *21* – блок питания; *22* – винты крепления электронного стабилизатора напряжения; *23* – шланг прибора; *24* – штепсельная вилка для включения в сеть; *25* – тумблер включения прибора; *26* – ручка грубой установки стрелки микроамперметра на нуль; *27* – ручка точной установки стрелки микроамперметра на нуль; *28* – тумблер включения компрессора; *29* – трубка для всасывания жидкости в распылитель; *30* – смотровое окно

Фототок, возникший в фотоэлементе, проходит ламповый усилитель и подается на стрелочный микроамперметр (марки М-24), снабженный переключателем чувствительности *15*. Положения переключателя "1",

"2", "3" и "4" обеспечивают повышение чувствительности прибора соответственно в 1:2:10:100 раз; переводя переключатель в положение "0", отключают микроамперметр.

Этот прибор снабжен комплектом из четырех светофильтров, устанавливаемых в диске, причем на оправе каждого светофильтра обозначен определяемый с его помощью химический элемент. Светофильтры перемещаются ручкой *18*, на которой указаны их номера. Максимум светопропускания этих светофильтров (нм): для определения калия 766, лития 671, кальция 620 и натрия 589.

Используя пропан или природный газ, вставляют в патрубок горелки колпачок с крупными отверстиями *16*, а работая с ацетиленом — колпачок с более мелкими отверстиями *17*. Нажимая кнопку *20* "Зажигание", замыкают с помощью микровыключателя электрическую цепь и искра поджигает газ в горелке (при необходимости зажигают газ вручную).

Задняя стенка блока питания *21* имеет штепсельный разъем, к которому и подключают шланг *23* от фотометра. Другой шланг со штепсельной вилкой *24* служит для включения пламенного фотометра в электрическую сеть.

В аналитической лаборатории фотометр прибора устанавливают на одном столе, а блок питания — на другом, следят, чтобы баллон с газом был удален от прибора на 9—10 м (или находился в металлическом ящике вне лаборатории). Первый редуктор жестко присоединяют к баллону с газом, а второй, находящийся у прибора, соединяют с первым гибким армированным шлангом. При этом первый редуктор снижает давление выходящего из баллона газа до 200—300 кПа (2—3 атм), а второй — до 10—20 кПа (0,1—0,2 атм). Но, пользуясь природным газом от сети, работают без редуктора.

Установку пламенного фотометра в лаборатории и подключение к нему баллона с газом или редукторов должен выполнять только преподаватель!

Подготовка пламенного фотометра ПФМ к работе. При подготовке прибора к работе соблюдают определенную последовательность операций.

Прежде всего убеждаются в отсутствии повреждения шлангов для подачи газа и воздуха, особенно в местах соединения их со штуцерами. В патрубок горелки вставляют колпачок, соответствующий используемому для работы газу. В водяной манометр наливают воду до нулевой отметки. Проверяют наличие жидкости в трубке *6* (см. рис. 56), без нее возможен проскок пламени из горелки в распылитель. Штепсельную вилку блока питания включают в электрическую сеть и заземляют ее. Тумблером *25* включают прибор и дают ему прогреться

30 мин. Затем, переводя ручку *13* в положение "3", перекрывают конденсор прибора. Далее, поставив ручку *15* в положение "1", устанавливают минимальную чувствительность микроамперметра, после чего ручками *26* и *27* переводят стрелку микроамперметра на нулевое деление. Тумблером *28* включают компрессор, а регулятором *1* (с помощью манометра *3*) устанавливают давление воздуха 30—40 кПа (0,3—0,4 атм). Трубку *29* опускают в стакан с водой, чтобы убедиться, что распылитель всасывает жидкость. Нажимая кнопку *20* и наблюдая через смотровое окно (*30*), проверяют исправность зажигания прибора.

Чтобы подать из баллона газ в фотометр, открывают вентиль на первом редукторе до тех пор, пока манометр второго редуктора покажет давление 200 кПа (~ 2 атм). После этого вентилем второго редуктора, приоткрыв регулятор газа *4*, устанавливают давление по водяному манометру: в случае ацетилена 100—180 мм вод. ст., а в случае пропана или природного газа 15—80 мм вод. ст. Нажимают на кнопку *20* "Зажигание", пока газ в горелке не воспламенится. Регулируя вентилями "Газ" и "Воздух", добиваются, чтобы пламя над отверстиями колпачка горелки имело голубое свечение, горело спокойно, без мерцания. Рукояткой *18* ставят в рабочее положение нужный светофильтр. Постоянную диафрагму *13* переводят в положение "1", а ирисовую диафрагму — в положение "50—60", т.е. открывают не полностью. В таком положении пламенный фотометр ПФМ готов к работе.

Если произошла утечка газа или погасло пламя в приборе, немедленно перекрывают вентиль "Газ" (не перекрывая вентиль "Воздух"), продувают прибор воздухом и проветривают лабораторию.

Построение градуировочного графика. Готовят серию стандартных растворов с растущей, точно известной концентрацией элемента, охватывающей концентрацию его в анализируемых образцах. Состав стандартных растворов должен быть возможно ближе к составу анализируемых растворов. Так, если определяют содержание обменного калия после извлечения его из почвы 1 н. раствором ацетата аммония, то и стандартные растворы соли калия готовят на растворе такой же концентрации, а не на воде.

Наливают в стаканчик прибора самый концентрированный стандартный раствор приготовленной серии, погружают в него трубку *29*, добиваются, чтобы отклонения стрелки микроамперметра достигали 40—50 делений, увеличивая отверстия диафрагмы или переключая микроамперметр на более высокую чувствительность. Затем вводят в пламя через распылитель дистиллированную воду и ручками грубой *26* и точной *27* регулировки устанавливают стрелку микроамперметра точно на нуль.

Стандартные растворы подают в распылитель пламенного фотометра в порядке возрастания концентрации определяемого элемента, а потом еще раз в обратном порядке. Записывают средние отсчеты для каждого стандартного раствора. Градуировочный график строят, откладывая на оси абсцисс концентрацию определяемого элемента в мкг/мл, а на оси ординат — показания микроамперметра.

Градуировочный график готовят до проведения лабораторных работ. При этом записывают условия проведения определений (состав стандартного раствора, давление воздуха в приборе, горючий газ и его давление, положение рукоятки чувствительности микроамперметра, степень раскрытия ирисовой диафрагмы и др.).

Показания пламенного фотометра корректируют по стандартным растворам перед анализом каждой серии проб. Дистиллированную воду и все реактивы проверяют на отсутствие определяемого элемента.

Надо иметь в виду, что определение по градуировочному графику — простой, но не единственный способ измерения концентрации определяемого элемента с помощью пламенного фотометра.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА ПФМ *

Возьмите у преподавателя образец хорошо растертого калийного удобрения (около 0,5 г хлорида калия или калийной соли) в маленькой пробирке с пробкой, взвесьте на аналитических весах. Перенесите удобрение в химический стакан вместимостью 150—200 мл и снова взвесьте пробирку с пробкой, по разности найдите величину навески.

Навеску удобрения в стакане растворите 50 мл дистиллированной воды при перемешивании стеклянной палочкой. Полученный раствор перенесите из стакана в мерную колбу вместимостью 250 мл (при наличии твердой фазы предварительно профильтруйте его через беззольный фильтр); не забудьте химический стакан и палочку ополоснуть несколько раз дистиллированной водой и слить промывные воды в ту же мерную колбу. Доведите объем раствора в мерной колбе водой до метки, перемешайте. Возьмите пипеткой 2,5 мл раствора, перенесите в мерную колбу вместимостью 250 мл, доведите объем раствора дистиллированной водой до метки, хорошо перемешайте. Из этой колбы берите пробы раствора для определения калия на пламенном фотометре.

В стаканчик подготовленного преподавателем к работе пламенного фотометра налейте анализируемый раствор, погрузите в него трубку *29* и приступайте к определению. Отсчеты по шкале микроамперметра делайте через 10—15 с после начала распыления раствора.

Приступая к определению после предыдущего студента, введите в пламя дистиллированную воду и проверьте, не изменилось ли положение стрелки микроамперметра относительно нулевого деления шкалы. При необходимости снова приведите стрелку к нулю. Постоянно следите, чтобы при выполнении определения давление воздуха и газа в пламенном фотометре не изменялось.

Найдите содержание калия в анализируемом растворе (в мкг/мл) по градуировочному графику.

Чтобы вычислить массу калия в исходной навеске удобрения, учитывая растворение и разбавление, умножьте найденную величину x на 250 и на 100, т.е. $m = x\ 2{,}5 \cdot 10^4$.

При необходимости можно вычислить массовую долю (%) калия в удобрении.

Выполнив определение, промойте горелку фотометра дистиллированной водой, подавая ее в распылитель. Закрыв вентиль на газовом баллоне, а затем на редукторе, перекройте поступление газа. Приблизительно через 10—15 мин после промывания горелки фотометра дистиллированной водой отключите компрессор тумблером *28* и выключите питание прибора тумблером *25*.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В РАСТВОРЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ НА "ФЛАФО-4"

Эмиссионная пламенная фотометрия позволяет быстро определить содержание натрия и калия в растворе. Определение довольно сложно, связано с использованием газов и выполняется только под руководством преподавателя.

Отсутствие влияния натрия на определение калия, или наоборот, устанавливают эмпирически. При использовании приборов с прямым отсчетом мерой селективности определения одного элемента в присутствии другого служит так называемый "фактор селективности", т.е. число, показывающее, во сколько раз концентрация постороннего элемента в растворе должна быть больше концентрации определяемого, чтобы вызвать такой же сигнал, как и определяемый элемент (табл. 18).

Таблица 18. **"Факторы селективности" при определении калия и натрия на пламенном фотометра (пламя: пропан – воздух)**

Определяемый элемент	"Факторы селективности" в присутствии		
	натрия	калия	кальция
Калий	500	-	17 000
Натрий	-	200-7800	15-600

Для выполнения определений используют стандартные растворы: хлорида натрия, содержащего 500 мкг/мл и 100 мкг/мл натрия; хлорида калия, содержащего 500 мкг/мл и 100 мкг/мл калия.

Ход определения. Включают пламенный фотометр и готовят его к работе по инструкции. Давление воздуха и газа устанавливает преподаватель. Определяют давление газа размером внутреннего конуса пламени.

В пяти мерных колбах вместимостью по 50 мл готовят эталонные растворы, содержащие натрий и калий, концентрацию которых указывает преподаватель. Номер фотометра и диапазон измерений также определяются преподавателем.

Вставляют в гнезда светофильтры для натрия и калия.

Фотометрируют эталонные растворы сначала для одного элемента, записывают результаты отсчетов и строят калибровочный график.

Переключают светофильтр и фотометрируют эталонные растворы для другого элемента и строят градуировочный график.

В мерную колбу вместимостью 50 мл получают у преподавателя исследуемый раствор, доводят его дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Фотометрируют исследуемый раствор так же, как и эталонные растворы.

Используя градуировочные графики, определяют концентрацию натрия и калия в исследуемом растворе (мкг/мл). Умножив эти величины на объем колбы (50 мл), находят массу натрия и калия в анализируемом растворе.

ГЛАВА XXIX

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ (а также их строения или превращений) по показателю преломления света.

Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе этих сред направление его меняется, т.е. луч преломляется (рис. 57). Отношение синуса угла падения луча ($\sin \alpha$) к синусу угла его преломления ($\sin \beta$) принято называть показателем преломления:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta. \qquad (1)$$

Показатель преломления n — постоянную для каждого вещества величину — находят по отношению к воздуху, т.е. при падении света на преломляющую среду из воздуха (величина n, найденная по отношению к пустоте, называется абсолютным показателем преломления).

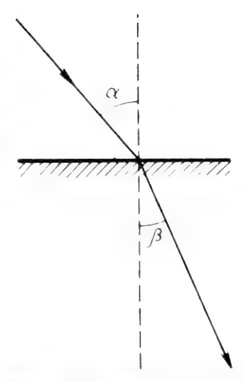


Рис. 57. Преломление луча света на границе двух прозрачных сред

Но отдельные световые лучи, входящие в состав белого света, преломляются различно. Поэтому показатель преломления зависит от длины волны падающего света: с увеличением длины волны величина n уменьшается (табл. 19).

Таблица 19. **Зависимость показателя преломления воды от длины волны света**

Длина волны, нм	Цвет линии	Условное обозначение спектральной линии	Показатель преломления n при 20°C
486,1	Голубой	F	1,3371
589,3	Желтый	D	1,3330
656,3	Красный	C	1,3311

Вследствие этого показатель преломления вещества определяют в монохроматическом свете, дающем излучение с определенной длиной волны (при помощи натриевой, ртутной или водородной ламп). В обозначение найденного показателя преломления обычно вводят индекс, показывающий, при какой длине волны света выполнялось измерение, например n_F, n_D или n_C.

Величина показателя преломления каждого вещества зависит от температуры, поэтому в обозначение его помимо индекса вводят надстрочным показателем температуру в момент измерения, например n_D^{20} и т.п.

В агрохимическом анализе, а также при технохимическом контроле показатели преломления веществ измеряют в свете лампы накаливания

или при дневном освещении. Используемые для этого приборы снабжены особым приспособлением, компенсирующим разложение (дисперсию) белого света призмой и посылающим световой поток в направлении, совпадающем с направлением желтого луча. Найденный таким способом показатель преломления почти совпадает с показателем преломления вещества, измеренным в монохроматическом желтом свете. В химических справочниках приводятся показатели преломления, измеренные в этих условиях при 20°С.

Все приборы, используемые для определения показателя преломления веществ, называются *рефрактометрами*. Но измерение с их помощью показателя преломления на границе воздух — жидкость технически не удобно. Поэтому в рефрактометрах обычно измеряют углы падения и преломления света на границе жидкость — стекло. При этом пользуются так называемым методом предельного угла, сущность которого состоит в следующем.

Если луч света с бóльшим показателем преломления n_1 (по отношению к воздуху) попадает в среду с меньшим показателем преломления n_2, зависимость между ними выражается уравнением

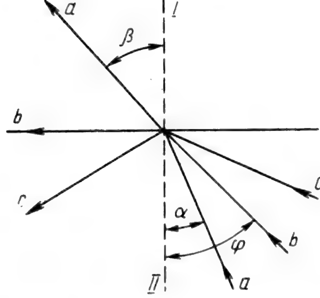


Рис. 58. Полное внутреннее отражение света:

a – луч света, падающий под углом α и преломляющийся под углом β, входит в среду I; *b* – луч света, падающий под предельным углом и преломляющийся под углом 90°С; *c* – луч света, падающий под углом, большим, чем предельный, и не входящий в среду I

$$n_1 \sin\alpha = n_2 \sin\beta = \text{const}. \qquad (2)$$

С увеличением угла падения постепенно увеличивается угол преломления и наступает момент, когда угол преломления достигает 90°, следовательно, луч света уже не входит во вторую среду, а только скользит по поверхности раздела (рис. 58). Такое явление называют полным внутренним отражением света. Угол падения луча, при котором оно наблюдается, называют предельным углом α_2. Поскольку предельному углу соответствует угол падения луча, равный 90°, оказывается, что $\sin\alpha = 1$ и уравнение (2) приобретает вид

$$n_2/n_1 = 1/\sin\alpha_2 \qquad (3)$$

Следовательно, зная показатель преломления одной среды n_2 и измерив предельный угол полного внутреннего отражения α_2, можно определить показатель преломления другой среды n_1, например раствора, анализируемого на содержание растворенного вещества.

Этот принцип используют в рефрактометрах многих конструкций, где средой с известным (высоким) показателем преломления служат призмы из специальных сортов стекла, на которые и наносят анализируемый раствор.

§ 2. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕФРАКТОМЕТРИИ

Показатель преломления с помощью рефрактометров определяют при анализе жидких растворов в тех случаях, когда известна зависимость величины n от концентрации раствора. Часто определяют содержание ароматических и неароматических углеводородов, солей в водных растворах.

В агрохимической службе рефрактометрию чаше всего используют для определения концентрации сахарозы в различных растворах и соках (применяя специальные рефрактометры — сахариметры), а в технохимическом контроле — для определения содержания растворимых сухих веществ в разного рода экстрактах, соках, пастах.

Рефрактометрия — это ускоренный метод (экспресс-метод) определения содержания сахаров в плодах и овощах, поступающих для переработки на фабрики и консервные заводы: в винограде, яблоках и грушах, в свекле, арбузах, дынях, томатах, моркови. При определении качества плодов и овощей предварительно находят коэффициенты пересчета количества растворимых в воде сухих веществ на содержание сахарозы.

Рефрактометрия незаменима также при определении жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла. Определения, основанные на измерении показателя преломления жидкостей с помощью рефрактометров, отличаются простотой, удобством, надежностью, минимальным расходом определяемых веществ, экономией времени.

Кроме того, рефрактометрия (точнее, метод молекулярной рефракции) находит применение при изучении строения многих органических и некоторых минеральных соединений, служит для определения их свойств и физических констант.

Поскольку технические продукты химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности всегда содержат примеси, показатели преломления их отличаются от показателей преломления соответствующих индивидуальных соединений. Поэтому нередко показатель преломления технического продукта является характеристикой его чистоты (предусмотренной государственным стандартом). Иногда показатель преломления (или молекулярную рефракцию) используют для распознавания (идентификации) химического соединения.

Если зависимость величины показателя преломления раствора от концентрации растворенного вещества не изучена, то анализ выполняют с помощью градуировочного графика. Сначала определяют показатели преломления серии растворов с известной концентрацией растворенного вещества, по данным измерений строят график. Затем пользуются этим градуировочным графиком для определения концентрации анализируемого раствора.

§ 3. АППАРАТУРА, ЕЕ УСТРОЙСТВО, ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

Простыми и распространенными рефрактометрами для измерения показателя преломления с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$ считают приборы с измерительной призмой Аббе. Измерительная призма снабжена дополнительной (откидывающейся на шарнире) осветительной призмой. Матовая грань ее накладывается на измерительную призму, но между ними остается зазор в 0,1—0,2 мм, который и заполняется 1—2 каплями анализируемой жидкости (призмы снабжены рубашками для термостатирования). Рефрактометры типа Аббе имеют так называемый компенсатор, позволяющий измерять показатель преломления жидкостей при освещении призм дневным или электрическим светом.

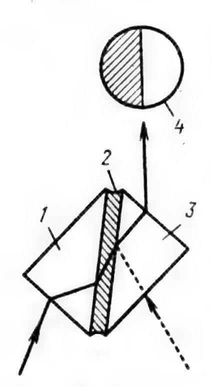


Рис. 59. Преломление лучей в призмах рефрактометров типа Аббе:

1 – осветительная призма; *2* – слой анализируемой жидкости; *3* – измерительная призма; *4* – поле зрения в измерительной трубе

Преломление лучей в рефрактометрах типа Аббе показано на рис. 59. Лучи от источника света входят в осветительную призму, преломляются в ней, проходят слой анализируемой жидкости, попадают под разными углами на поверхность измерительной призмы, снова преломляются и направляются в зрительную трубу. В окуляр зрительной трубы можно наблюдать, что правая часть выходной грани призмы освещена, а левая — затемнена. Выполняя измерение, призмы рефрактометра поворачивают, добиваются, чтобы в окуляре зрительной трубы появилась четкая граница света и тени, разделяющая поле зрения пополам. После этого отсчитывают величину показателя преломления жидкости по шкале прибора.

Рефрактометры типа Аббе (рефрактометр лабораторный РЛ или РЛ-2, рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ, рефрактометр

дисперсионный универсальный РДУ, рефрактометр ИРФ-22) имеют одинаковый принцип действия, хотя и отличаются расположением призм, устройством шкалы или пределами измерений.

Рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ (рис. 60) позволяет определить показатели преломления жидкостей в довольно широком интервале 1,3--1,7, правильность показаний проверяют по дистиллированной воде. Призмы прибора изготовлены из тяжелого стекла с $n_D^{20} = 1,7500$.

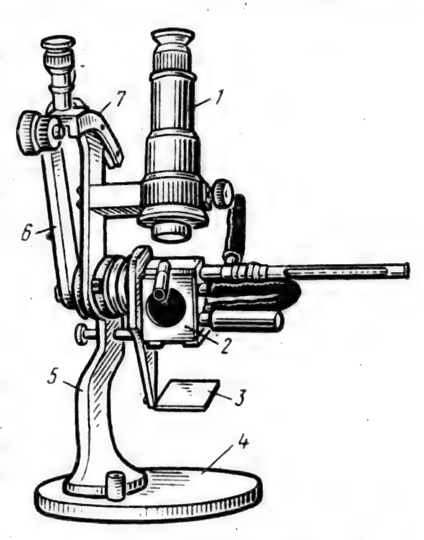


Рис. 60. Рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ:

1 – зрительная труба; *2* – призмы; *3* – зеркало; *4* – основание; *5* – стойка; *6* – кронштейн; *7* – шкала

Приступая к измерению, рефрактометр поворачивают вокруг оси, откидывают верхнюю призму, наносят на неподвижную нижнюю призму 1—2 капли анализируемого раствора, прижимают призмы специальным рычагом и вновь поворачивают рефрактометр в рабочее положение. С помощью окуляра отсчитывают по шкале значения показателя преломления с точностью до 0,0001. Светорассеяние на границе темного и светлого полей зрения устраняют винтом компенсатора. Определение ведут при 20°С, для термостатирования призмы заключены в металлический чехол, по которому циркулирует вода.

Лабораторный рефрактометр-сахариметр РЛ предназначен специально для определения содержания сахарозы в растворах, соках плодов и овощей. В окуляр его видны две половины шкалы, на левую часть нанесены значения показателя преломления, а на правую — содержание сахарозы в процентах. Передвигая окуляр вниз и вверх по шкале, находят на ней границу светлого и темного полей зрения, совмещают с ней визирные деления (риски), световые блики гасят компенсатором. Рефрактометр снабжен термометром и подключается к водяному термостату, поддерживающему температуру 20°С.

Проверяя рефрактометр-сахариметр РЛ, направляют зеркалом свет в окно верхнего полуцилиндра и, открыв его, наносят стеклянной палочкой каплю дистиллированной воды на нижнюю половину призмы. Закрыв верхнюю половину полуцилиндра, находят с помощью окуляра по шкале показатель преломления. Если рефрактометр исправен, он дает при 20°С значение 1,333, что отвечает 0% содержания сахарозы в растворе.

Для более точных измерений показателя преломления жидкостей используют рефрактометр Пульфриха и так называемые прецизионные рефрактометры, в которых углы преломления монохроматического света измеряют особыми прецизионными гониометрами, достигая точности определения n порядка $1 \cdot 10^{-5}$.

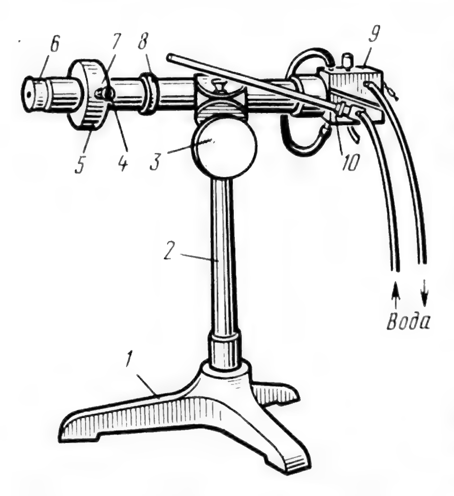


Рис. 61. Рефрактометр прецизионный лабораторный РПЛ:

1 – подставка; *2* – колонка; *3* – зажим шарнира; *4* – винт регулировки; *5* – шайба регулировки; *6* – окуляр; *7* – отсчетный барабан; *8* – наружное вращающееся кольцо компенсатора; *9* – камера с осветительной призмой; *10* – камера с измерительной призмой и термометром

Рефрактометр прецизионный лабораторный РПЛ (рис. 61) служит для определения содержания сахарозы в растворах и поэтому также называется рефрактометром-сахариметром (кроме того, его используют для определения содержания растворимых сухих веществ или воды в плодах и овощах).

Шкала у рефрактометра РПЛ условная. Показатели его пересчитывают на процентное содержание сахарозы по специальной таблице, прилагаемой к прибору.

Для определений, не требующих большой точности, используют **полевой рефрактометр** упрощенной конструкции. Шкала его, градуированная через 0,2, позволяет определять от 0 до 30% сухих веществ в плодах и овощах. Рефрактометр не имеет приспособления для регулировки температуры и в показания его вносят поправки ±0,2% сухого вещества на каждые 3°С, если температура отличается от 20°С.

Для контроля процессов в химической технологии, особенно при автоматизации производства, созданы **проточные рефрактометры,** которые определяют изменяющиеся показатели преломления движущейся жидкости.

Для измерения показателей преломления больших объемов жидкостей (например, масла, молока, сахарных сиропов) служат **погружные рефрактометры,** у которых измерительная призма погружается в испытуемую жидкость.

Наряду с лабораторными в сельском хозяйстве получили распространение разнообразные **переносные** (ручные) **рефрактометры** (сахариметры, спиртометры, молочно-жировые рефрактометры, а также для определения сухих веществ в соках плодовых и овощных растений). Все они работают по принципу рефрактометра Аббе.

Пользуясь рефрактометром, строго соблюдают определенные правила. Специальное оптическое стекло, идущее на изготовление призм рефрактометра, отличается мягкостью, легко повреждается. Особой осторожности требует обращение с хорошо отполированной поверхностью измерительной призмы. Поэтому призмы рефрактометра можно протирать только салфетками из мягкой ткани.

На рабочую поверхность призмы анализируемый раствор наносят осторожно пипеткой или стеклянной палочкой с оплавленным концом, чтобы избежать царапин. Концом палочки или пипетки нельзя касаться поверхности призмы.

Нулевую точку шкалы рефрактометра проверяют по жидкости с известным показателем преломления (по юстировочной жидкости). Чаще всего используют для этого дистиллированную воду, у которой $n_D^{20} = 1,3330$. Проверяют нулевую точку рефрактометра перед каждой серией измерений.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА РЕФРАКТОМЕТРЕ-САХАРИМЕТРЕ РПЛ *

Подготовка рефрактометра к работе. К штуцерам камер призм рефрактометра РПЛ (см. рис. 61) присоедините резиновые шланги от термостата, отрегулированного на подачу воды с температурой 20°С, и пропускайте воду 20—30 мин, чтобы призмы приняли эту температуру.

С помощью зажима *3* установите рефрактометр так, чтобы плоскость измерительной призмы находилась в горизонтальном положении. Откройте камеру с призмами, промойте этанолом и дистиллированной водой, а затем насухо протрите ватой (или марлей) полированную плоскость измерительной призмы и матовую поверхность осветительной призмы.

Проверьте правильность установки нулевой точки шкалы, пользуясь в качестве юстировочной жидкости дистиллированной водой ($n_D^{20} = 1,3330$). Для этого на середину полированной плоскости измерительной призмы нанесите стеклянной палочкой с оплавленным концом 1—2 капли свежей дистиллированной воды, закройте призмы и, меняя положение рефрактометра или источника света (лампы накаливания 75—100 Вт на расстоянии 50—70 см), добейтесь хорошей освещенности поля в окуляре *6*. Установите отсчетный барабан *7* на нуль и, вращая кольцо компенсатора *8*, добейтесь четкой границы светотени в оптическом поле. Эта граница при 20°С должна проходить

через нулевое деление шкалы. Если же этого не наблюдается, то необходима коррекция прибора, которую выполняет только преподаватель: отвинчивает ключом винт *4* на один оборот и, удерживая отсчетный барабан *7* в нулевом положении, поворачивает шайбу *5* до совпадения границы светотени с нулевым делением шкалы; после этого завинчивает винт *4*. На этом подготовка рефрактометра к работе заканчивается.

Ход определения. Получите у преподавателя в химический стакан немного водного раствора сахарозы неизвестной концентрации и приступайте к анализу.

Откройте призмы, насухо вытрите ватой их рабочие поверхности, поместите между ними стеклянной палочкой (или пипеткой) 1—2 капли анализируемого раствора, вращением кольца компенсатора добейтесь четкой границы светотени в оптическом поле, приведите отсчетный барабан в нулевое положение и наблюдайте на шкале положение границы светотени. Если эта граница окажется между делениями шкалы, то поворотом отсчетного барабана доведите ее до ближайшего нижнего деления. Запишите результаты измерения, отсчитывая целые числа по шкале, а десятые доли по отсчетному барабану.

Отсчет показаний рефрактометра при каждом определении делают несколько раз. Поэтому, смещая границу светотени попеременно вверх или вниз по шкале, повторите отсчеты показателя преломления пять раз.

После этого снова промойте и вытрите рабочие поверхности призм, нанесите на них еще 1—2 капли анализируемого раствора, выполните вторую серию измерений. Вычислите среднее значение показателя преломления.

Поскольку у рефрактометра РПЛ шкала условная, найдите содержание сахарозы в растворе по таблице, приложенной к прибору.

Если для анализа использовался лабораторный рефрактометр-сахариметр РЛ, то процентное содержание сахарозы в анализируемом растворе находят по правой части его шкалы.

Проверьте у преподавателя правильность определения процентного содержания сахарозы в растворе.

Выполнив определение на рефрактометре, промывают рабочие поверхности призм дистиллированной водой, насухо вытирают ватой, оставляют прослойку гигроскопической ваты между камерами, прибор закрывают чехлом.

ГЛАВА XXX

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА И ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Поляриметрический анализ основан на измерении вращения (изменения) плоскости поляризации света оптически активными веществами. Это свойство обусловлено наличием в молекуле органического соединения хотя бы одного асимметрического атома углерода. Оптически активны большинство углеводов, а также антибиотики, глюкозиды, алкалоиды, эфирные масла, некоторые другие соединения. Существуют количественные зависимости между концентрацией оптически активных веществ в растворах и направлением (или углом) вращения поляризованного света. Количественный анализ оптически активных веществ осуществляют при помощи поляриметров.

Разновидностью поляриметра является сахариметр, который снабжен шкалой, показывающей не угол вращения поляризованного света, а массовую долю (%) сахарозы в растворе.

Поляриметрический анализ широко используется для определения качества сахарной свеклы как сырья в сахарной промышленности, а также для контроля технологических процессов заводского получения сахара. Поляриметрическим методом ежегодно выполняются миллионы определений сахаристости растворов. Поэтому в свеклосеющих районах страны поляриметр-сахариметр обычно имеется в каждой агрохимической лаборатории.

Поляриметрический метод определения сахарозы, глюкозы и других углеводов экономичен, отличается простотой выполнения определений, быстротой и высокой точностью.

Поляриметрия имеет большое значение для теоретических исследований в области органической химии. По величине и направлению вращения плоскости поляризации света судят о химическом строении и пространственной конфигурации органических соединений, а также о механизме некоторых реакций.

§ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛЯРИМЕТРИИ

По электромагнитной теории у естественного монохроматического светового луча наблюдаются колебания во всех плоскостях, перпендикулярных его направлению. Но кристаллические решетки некоторых веществ, например прозрачного исландского шпата $CaCO_3$, обладают свойством пропускать лучи только определенного направления колеба-

ний, вследствие чего на выходе из такого кристалла колебания луча происходят лишь в одной плоскости. Такой луч называют поляризованным, плоскость — плоскостью колебаний поляризованного луча, а другую перпендикулярную ей плоскость — плоскостью поляризации. Например, если точкой O (рис. 62) изобразить направление луча света, перпендикулярного плоскости чертежа, то схематически направление колебаний в этой плоскости можно представить себе для естественного луча (рис. 62,*а*), для поляризованного луча (рис. 62,*б*).

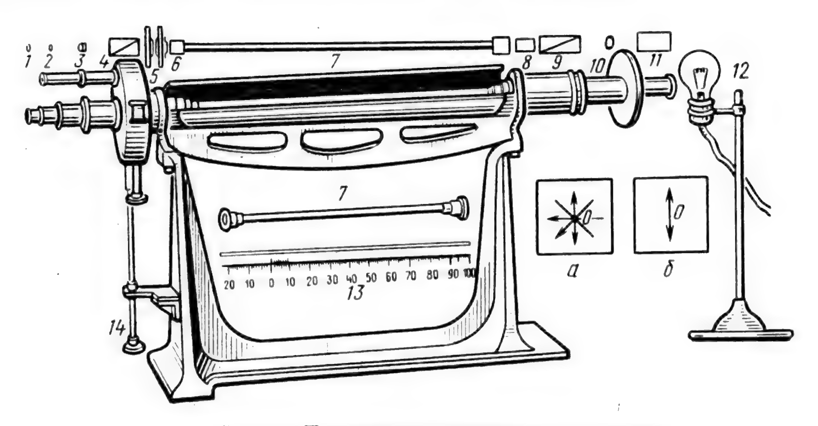


Рис. 62. Поляриметр-сахариметр и его схема:

1–3 – окуляр; *4* – анализатор (призма Николя); *5* – двойная кварцевая компенсация; *6* – диафрагма анализатора; *7* – поляризационная трубка; *8–9* – поляризатор Липпиха; *10* – собирательная линза; *11* – светофильтр; *12* – лампа; *13* – шкала с нониусом; *14* – рукоятка стержня для передвижения призм компенсатора. Направление световых колебаний луча (идущего перпендикулярно плоскости чертежа): *а* – естественного; *б* – поляризованного

Установлено, что оптическая активность твердых кристаллических веществ (таких, как исландский шпат, кварц и т.п.) обусловлена особенностями строения пространственной кристаллической решетки. Оптическая активность жидких веществ и растворов вызывается, как уже указывалось, наличием асимметрического атома углерода в молекуле.

Когда через слой оптически активных веществ проходит поляризованный луч, одни из них вращают плоскость поляризации его против часовой стрелки, что называется левым (или минусовым) вращением. Другие вещества вращают плоскость поляризации луча по часовой стрелке — правое (или плюсовое) вращение.

Между концентрацией вещества, толщиной слоя раствора и углом вращения α существует следующая зависимость:

$$\alpha = [\alpha]cl, \quad (1)$$

где c — концентрация раствора в г/мл; l — толщина слоя оптически активного вещества в дециметрах; $[\alpha]$ — так называемое удельное вращение, под которым понимается угол вращения плоскости поляризации луча раствором, содержащим 1 г оптически активного вещества в 1 см^3 при толщине слоя раствора $l = 1$ дм.

Но величина удельного вращения плоскости поляризации $[\alpha]$ зависит от природы растворенного вещества, длины волны поляризованного света и температуры. Поэтому величину удельного вращения относят обычно к 20°С и желтой монохроматической линии натрия D, обозначая эти параметры $[\alpha]_D^{20}$. Удельное вращение сахарозы равно +66,5°, а глюкозы +52,8°.

Следовательно, чтобы определить концентрацию оптически активного вещества в растворе, необходимо, зная удельное вращение и толщину слоя раствора, измерить с помощью поляриметра угол вращения плоскости поляризации. Поэтому основными частями всех поляриметров являются поляризатор (источник поляризованных лучей) и анализатор — прибор для исследования этих лучей.

§ 3. АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Принципиальная схема поляриметра основана на том, что луч от источника света проходит последовательно через систему двух призм, т.е. неподвижного поляризатора и вращаемого анализатора, угол вращения которого отсчитывают в градусах с помощью особого приспособления. В ходе измерения сначала находят положение минимальной освещенности (погасания) в отсутствие оптически активного вещества, а потом с анализируемым оптически активным веществом, помещенным в специальную поляриметрическую трубку. Наиболее распространены и удобны в работе так называемые полутеневые поляриметры, у которых угол вращения находят по достижению равномерной слабой освещенности оптического поля (полутени). Точность обычных полутеневых поляриметров составляет 0,05°. Наиболее совершенные приборы позволяют делать измерение с точностью 0,001—0,002°, а современные фотоэлектрические поляриметры — еще на порядок выше.

Но у поляриметров-сахариметров на шкале вместо угла вращения показана концентрация сахарозы, а у поляриметров-глюкозиметров — концентрация глюкозы.

Поляриметр-сахариметр отличается от других поляриметров тем, что анализатор в нем установлен неподвижно и для уравнивания освещенности полей зрения используют кварцевый клиновой компенсатор,

действие которого основано на компенсации правого вращения сахарозы при изменении толщины слоя кварца. Кварцевые клинья этого компенсатора установлены (в горизонтальном положении) перед анализатором, но за поляризационной трубкой. Перемещают клин с помощью шестерни и зубчатой рейки, в которой он установлен; с рамкой этого клина соединена шкала с делениями, снабженная нониусом. Если толщина составленной из клиньев пластинки становится равна толщине неподвижной пластинки, поляриметр показывает нулевое вращение. Проверяют поляриметр-сахариметр по дистиллированной воде. Когда освещенность обеих половинок поля зрения одинакова, нуль нониуса совпадает с нулевым делением шкалы.

Наиболее употребителен сахариметр универсальный СУ-2 (см. рис. 62). Луч света от электрической лампы накаливания (на расстоянии 15—20 см от поляриметра) проходит через светофильтр, усилительную линзу, поляризатор и уже поляризованный, поступая в трубку с анализируемым раствором сахарозы, отклоняется вправо. При этом поля сахариметра, одинаково окрашенные при нулевом положении шкалы, окрашиваются различно. Чтобы выровнять окраску полей сахариметра, систему компенсации прибора вращают на такой угол, на какой поляризованный луч был отклонен раствором сахарозы. Когда это будет достигнуто, поля сахариметра снова будут окрашены одинаково, но показания шкалы изменятся. Одно деление шкалы сахариметра (при определенных температуре, длине трубки с анализируемым раствором и длине волны света) соответствует 1% сахарозы; десятые доли процента находят с помощью нониуса.

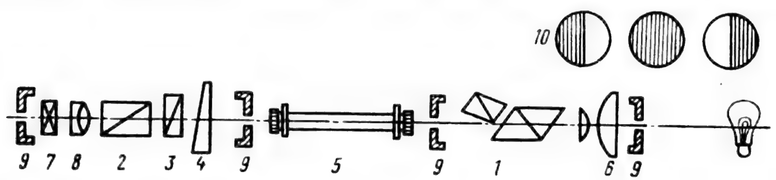
Иногда при поляризации бесцветных или слабоокрашенных растворов сахарозы наблюдаются оттенки окраски половинок поля зрения сахариметра, обусловленные различиями в дисперсии света кварцем поляризующих призм. Устраняется это с помощью светофильтров, поглощающих нежелательные лучи. В качестве светофильтра используют окуляр из хромового стекла или стеклянную трубу длиной в 30 мм, наполненную раствором с массовой долей дихромата калия 3%.

Обычно сахариметр устанавливают в темной комнате (или в темной будке лаборатории), чтобы исключить влияние на глаз постороннего света.

В сельском хозяйстве уже применяют высокопроизводительные универсальные автоматические поляриметры, а также разнообразные простые поляриметры: круговые типа СМ-2, портативный П-161.У, поляриметр-глюкозиметр ПГ, сахариметр С4-3 и др.

§ 4. УСТРОЙСТВО ПОЛЯРИМЕТРА-ГЛЮКОЗИМЕТРА И РАБОТА НА НЕМ

Наиболее распространен поляриметр-глюкозиметр марки ПГ, выпускаемый Киевским заводом контрольно-измерительных приборов



(рис. 63). Луч света от электрической лампы накаливания (~ 100 Вт на расстоянии 120 см от диска *11*) проходит отверстие диафрагмы *9*, конденсаторные линзы *6* и попадает на поляризатор *1*, состоящий из двух неподвижных призм Николя, плоскости поляризации которых находятся под углом друг к другу, причем меньшая призма прикрывает половину поля зрения.

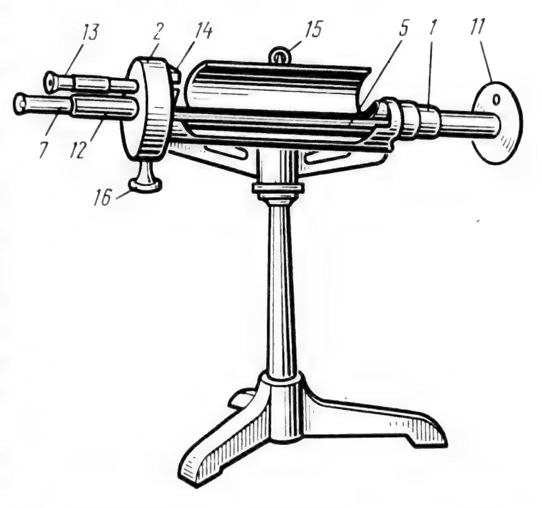


Рис. 63. Поляриметр-глюкозиметр ПГ и его схема:

1 – поляризатор; *2* – анализатор; *3* – левовращающий кварцевый клин; *5* – камера с поляриметрической трубкой; *6* – конденсаторные линзы; *7* – окуляр для наблюдения поля зрения; *8* – объектив; *9* – диафрагма; *10* – поля зрения клюкозиметра при нескомпенсированном (крайние) и скомпенсированном (среднее) углах вращения; *11* – диск; *12* – снимающаяся гильза; *13* – окуляр для отсчета показаний шкалы; *14* – винт нониуса; *15* – крышка камеры; *16* – рукоятка передачи для передвижения клина и шкалы

Поляризованный луч проходит через поляриметрическую трубку *5*, оптические клинья *3*–*4* и попадает в анализатор *2*, состоящий из призмы Николя, главное сечение которой перпендикулярно главному сечению большой призмы поляризатора. Вследствие этого лучи, прошедшие через большую призму поляризатора, почти полностью задерживаются призмой анализатора. Но малая призма поляризатора препятствует "скрещению" половины лучей и (при пустой поляриметрической трубке) половина поля зрения глюкозиметра оказывается темной, а другая половина — светлой.

Однако можно добиться, чтобы в нулевой точке обе половины поля зрения имели одинаковую слабую освещенность, т.е. полутень. Для этого служит неподвижный левовращающий кварцевый клин *3*, расположенный между поляриметрической трубкой и анализатором. Левым вращением этого клина снимается правое вращение раствора глюкозы, заполняющего поляриметрическую трубку, и освещенность обеих половин поля зрения становится различной. После этого подвижным клином *4* усиливают левое вращение, добиваясь, чтобы обе половины поля зрения выровнялись по освещенности и окраске. Величина, на которую (при определенной длине поляриметрической трубки) перемещается подвижный клин, связана пропорциональной зависимостью с содержанием глюкозы в анализируемом растворе.

На рис. 63 можно также видеть, что между узлами поляризатора и анализатора находится открывающаяся камера *5*, в которую помещают поляриметрические трубки длиной 100 или 200 мм. С наружной стороны головка глюкозиметра снабжена окуляром *7* для наблюдения поля зрения и окуляром *13* для отсчета показаний шкалы прибора. Винт нониуса *14* для установки шкалы на нулевом положении расположен с тыльной стороны головки. Рукоятка кремальерной передачи *16* для передвижения клина и шкалы находится также в нижней части головки глюкозиметра.

Глюкозиметр устанавливают в темной комнате (или в будке лаборатории). Электрическую лампу, используемую как источник света, помещают в металлический фонарь, выложенный асбестом и имеющий отверстие, закрываемое матовым стеклом. Поднимают крышку камеры *15*, и в открытой камере со стороны головки глюкозиметра устанавливают экран, снабженный концентрическими окружностями. Затем убирают матовое стекло с фонаря и придают лампе такое положение, чтобы в центре экрана было четкое изображение нити накаливания. Закрыв фонарь матовым стеклом, проверяют, чтобы на экране вместо изображения нити лампы появилось освещенное пятно, полностью совмещающееся с нанесенной на экран окружностью. После этого экран убирают.

Установку поляриметра-глюкозиметра в темной комнате выполняет преподаватель перед лабораторной работой.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА ПОЛЯРИМЕТРЕ-ГЛЮКОЗИМЕТРЕ ПГ*.

Подготовка глюкозиметра к работе. Определению предшествует установка глюкозиметра в нулевое положение. Для этого, убрав поляриметрическую трубку из камеры и вращая рукоятку кремальеры,

добейтесь одинаковой освещенности и окраски обеих половин поля зрения. При этом нулевые деления шкалы и нониуса должны совпадать. Но если этого не наблюдается, то нужно шкалу установить на нуль. Специальным квадратным ключом поверните винт *16* до совмещения нулевых делений шкалы и нониуса. После этого можно приступить к определению.

Ход определения. Получите у преподавателя в химический стакан водный раствор глюкозы неизвестной концентрации и приступайте к анализу.

Если полученный раствор не окрашен, то возьмите для работы поляриметрическую трубку длиной 200 мм, а если окрашен — длиной 100 мм. Допускается разбавление водой в 2 раза интенсивно окрашенных растворов глюкозы, но это ведет к снижению точности определений.

Отвинтите гайки с обеих сторон поляриметрической трубки, снимите покровные стекла. Тщательно вымойте дистиллированной водой поляриметрическую трубку и высушите ее. Покровные стекла также вымойте, ополосните дистиллированной водой и вытрите насухо фильтровальной бумагой.

Наполните поляриметрическую трубку анализируемым раствором глюкозы. Для этого закройте покровным стеклом одно отверстие поляриметрической трубки и прижмите его гайкой. Заполните поляриметрическую трубку анализируемым раствором так, чтобы он выступал над ее краями. Не забудьте удалить из раствора мешающие анализу пузырьки воздуха, для этого слегка постучите по трубке указательным пальцем. Надвигая второе покровное стекло и "срезая" выступающий раствор, закройте сверху поляриметрическую трубку, завинтите гайку (под покровным стеклом также не должно остаться пузырьков воздуха).

Вставьте поляриметрическую трубку с анализируемым раствором в камеру глюкозиметра, закройте крышку, вращайте головку кремальеры до одинаковой освещенности и окраски обеих половин поля зрения. Сделайте отсчет показания шкалы прибора. У поляриметра-глюкозиметра марки ПГ шкала специальная. Поэтому, чтобы найти процентное содержание глюкозы в анализируемом растворе, показания шкалы умножьте на коэффициент 0,328 (при использовании поляриметрической трубки длиной 200 мм). Если для определения использовали поляриметрическую трубку длиной 100 мм, то полученный результат надо умножить на два.

Если перед заполнением поляриметрической трубки разбавили анализируемый раствор, то массовую долю (%) глюкозы надо увеличить во столько раз, во сколько раз разбавлялся раствор.

Проверьте у преподавателя правильность определения массовой доли (%) глюкозы в растворе.

Заканчивая работу, вылейте раствор из поляриметрической трубки, вымойте ее и покровное стекло, вытрите их насухо фильтровальной бумагой.

ГЛАВА XXXI

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА, ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Потенциометрический анализ — это один из электрохимических методов анализа, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, или, иначе говоря, на определении концентрации иона по электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента.

Гальванический элемент состоит из двух электродов (гл. III, § 2), а ЭДС его представляет собой разность потенциалов этих электродов. Для потенциометрического анализа используют гальванические элементы, состоящие из индикаторного электрода и электрода сравнения. Потенциал первого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, а потенциал второго не чувствителен к концентрации этого иона. Поэтому ЭДС гальванического элемента зависит только от концентрации определяемого (потенциалопределяющего) иона в растворе.

В потенциометрическом анализе различают метод прямой потенциометрии и метод потенциометрического титрования.

Прямая потенциометрия предполагает измерение электродного потенциала (точнее, ЭДС гальванического элемента), по которой можно определить концентрацию (или активность) потенциалопределяющего иона в растворе. Предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, калибруют (настраивают) электрод, т.е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона.

Прямая потенциометрия широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов (см. § 4). Появление ионоселективных мембран, пропускающих ионы только одного вида, привело к разработке методов потенциометрического определения других ионов, например катионов натрия, калия, аммония, а также хлорид-, бромид-, нитрат-анионов с помощью специальных иономеров.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации

ионов в пределах от нескольких моль/л до 10^{-6} моль/л. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0,05—0,1 мл.

К преимуществам прямой потенциометрии относится то, что при определении концентрация анализируемого раствора не изменяется, имеется возможность работать с малыми объемами разбавленных растворов, определения легко поддаются автоматизации, что используется в агрохимической службе, при контроле технологических процессов и изучении биологических систем.

Потенциометрическое титрование основано на том, что при титровании изменение концентрации иона сопровождается изменением потенциала на электроде, погруженном в титруемый раствор. За ходом реакции следят с помощью индикаторного электрода в паре с подходящим электродом сравнения, измеряют разность потенциалов между ними. Около точки эквивалентности происходит скачок потенциала, фиксируемый потенциометром. В данном случае электрод как бы сам служит индикатором и называется индикаторным электродом.

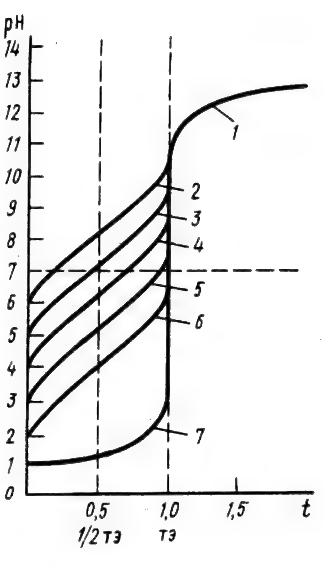


Рис. 64. Кривые потенциометрического титрования 0,1 н. растворов кислот 0,1 н. раствором основания:

1 – сильное основание; *2–7* – сила кислот соответственно при pH 8, 7, 6, 5, 4, 1; *t* – степень оттитрования; тэ – точка эквивалентности

В стакан с анализируемым раствором погружают водородный электрод и одно плечо электролитического мостика, а другое его плечо соединяют с каломельным (или хингидронным) электродом. Определив потенциал, приступают к титрованию, приливают из бюретки каждый раз определенный объем титранта (0,5—2,0 мл), перемешивают и делают отсчет разности потенциалов. Полученные результаты изображают графически: на оси абсцисс откладывают объем титранта в миллилитрах, а на оси ординат — значения pH или потенциала. Точка перегиба на кривой совпадает с точкой эквивалентности титрования; кривые потенциометрического титрования похожи на кривые кислотно-основного титрования (рис. 64).

Прямая потенциометрия широко применяется в агрохимических и почвенных лабораториях для определения pH мутных и окрашенных растворов. Потенциометрия незаменима также в технохимическом

контроле пищевых производств. На использовании потенциометрии основаны приборы автоматического контроля и регулирования процессов химической технологии. Кроме того, потенциометрический анализ необходим при биологических и медицинских исследованиях.

§ 2. ПРИМЕНЯЕМАЯ АППАРАТУРА, ЭЛЕКТРОДЫ И ПОТЕНЦИОМЕТРЫ

Измерить потенциал отдельно взятого электрода невозможно, поэтому для измерения электродного потенциала используют гальванический элемент, т.е. систему, состоящую из двух электродов. Один из них, электрод сравнения, должен быть нечувствительным к ионам раствора, потенциал его постоянен, заранее известен и не зависит от состава раствора. Чаще других электродов сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

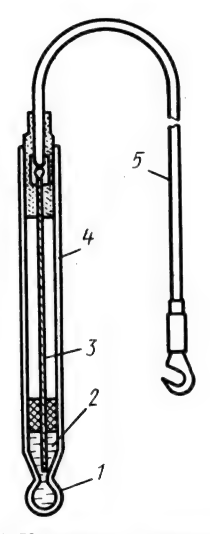


Рис. 65. Устройство индикаторного стеклянного электрода:

1 – шарик из ионоселективного стекла; *2* – 0,1 М раствор HCl; *3* – хлорированная серебряная проволока; *4* – стеклянная трубка; *5* – выводной контакт измерительного электрода

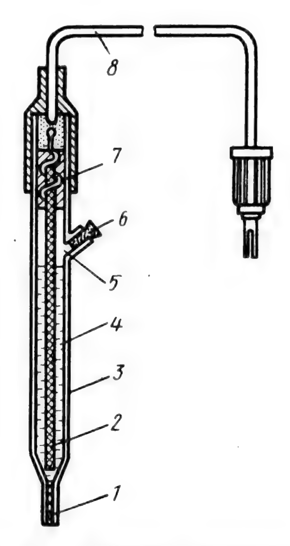


Рис. 66. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения:

1,2 – асбестовая нить; *3* – стеклянный корпус; *4* – насыщенный раствор хлорида калия; *5* – отверстие для заливки раствора KCl; *6* – резиновая пробка; *7* – хлорированная серебряная проволока; *8* – выводной контакт электрода сравнения

Второй электрод гальванического элемента называют индикаторным электродом. Потенциал его, зависящий от концентрации определяемого иона, измеряется относительно электрода сравнения. Материал для индикаторного электрода зависит от природы ионов, концентрацию которых в растворе предполагается определить. При прямой потенциометрии для каждого вида ионов подбирают свой индикаторный электрод.

В качестве индикаторного электрода обычно применяют стеклянный электрод, устройство которого показано на рис. 65.

Насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения (рис. 66) — это металлическое серебро, покрытое тонким слоем хлорида серебра и погруженное в насыщенный раствор хлоридов калия и серебра.

Стеклянный индикаторный электрод имеет вид трубки с тонкостенным шариком из специального стекла на конце. Внутри этого шарика находится буферный раствор и погруженный в него металлический контакт. Стеклянный индикаторный электрод погружают шариком в анализируемый раствор.

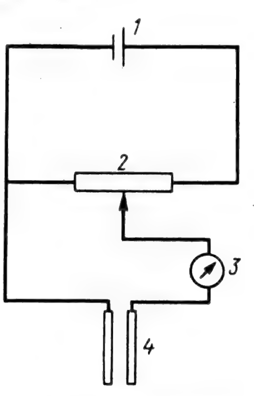


Рис. 67. Принципиальная компенсационная схема измерений:

1 – источник постоянного тока; *2* – реохорд со скользящим контактом; *3* – гальванометр; *4* – электродная пара

Для определения электродного потенциала, т.е. ЭДС гальванического элемента, чаще всего применяют компенсационную схему, в которой измеряемая ЭДС уравновешивается известной ЭДС источника постоянного тока (стандартного элемента). Приборы, основанные на использовании компенсационной схемы, называют потенциометрами (так как они служат для измерения разности потенциалов).

Принцип компенсационной схемы измерений упрощенно показан на рис. 67. Навстречу ЭДС, возникающей в электродной паре *4*, направляют ЭДС источника постоянного тока *1* через реохорд *2*. Скользящим контактом измеряют разность потенциалов до полной компенсации. При наступлении полной компенсации, т.е. равенства ЭДС электродов и сухого элемента, гальванометр *3* показывает отсутствие электрического тока в цепи. В этот момент по положению контакта реохорда и определяют величину электродного потенциала (ЭДС электродной пары).

Измерительные приборы, работающие по компенсационной схеме, не потребляют тока, что исключает возможность ошибок, связанных с сопротивлением системы или с поляризацией. Помимо этого, ток, возникающий в электродной цепи компенсационной схемы, весьма

незначителен. Поэтому его обычно усиливают с помощью специальных усилителей.

Для определения pH растворов широко используют потенциометры различных конструкций, например pH-метры — милливольтметры pH-121, pH-150, pH-340, pH-метр "63А", а также универсальные иономеры ЭВ-74, Е-340, И-130 и более сложные.

На рис. 68 показан универсальный иономер ЭВ-74.

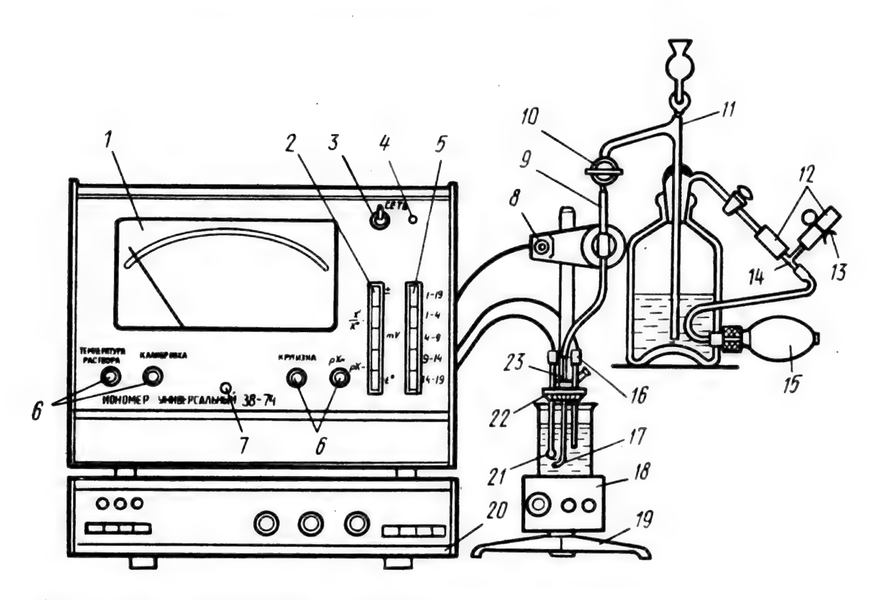


Рис. 68. Универсальный иономер ЭВ-74:

1 – pH-милливольтметр; *2* – кнопка выбора рода работы; *3* – выключатель сети; *4* – глазок индикации включения; *5* – кнопка выбора диапазона измерения; *6* – ручки оперативного управления прибором; *7* – корректор нуля; *8* – электромагнитный клапан; *9* – трубка резиновая диаметром 2 мм; *10* – одноходовый кран; *11* – микробюретка; *12* – трубка резиновая диаметром 4,5 мм; *13* – зажим; *14* – тройник; *15* – груша; *16* – вспомогательный электрод; *17* – дозирующая трубка; *18* – мешалка; *19* – штатив; *20* – блок автоматического титрования; *21* – измерительный электрод; *22* – держатель электродов; *23* – втулка резиновая

Для измерения на иономере концентрации (активности) ионов водорода применяют стеклянные электроды ЭСЛ-43-07 и ЭСЛ-63-07, т.е. электроды с водородной функцией. До начала работы их вымачивают 8—10 ч в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты, несколько раз промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой и опускают в буферный раствор.

Если погрузить в раствор стеклянный электрод, представляющий

собой тонкостенный шарик из литиевого стекла, то происходит обмен ионами между раствором и поверхностью шарика, т.е. ионы лития проникают из стекла в раствор, а ионы водорода — из раствора в стекло. Поэтому на поверхности стеклянного электрода устанавливается потенциал, величина которого определяется концентрацией водородных ионов. В действительности свойства внешней и внутренней поверхности стеклянного шарика неодинаковы и возникающие на них потенциалы несколько отличаются; разность между ними, именуемая потенциалом асимметрии, может искажать результаты измерения потенциала. Чтобы исключить эти погрешности, показания электрода обычно проверяют по буферным растворам, корректируют шкалу pH-прибора.

Работа на иономере ЭВ-74 требует определенной последовательности операций. Штекер на конце датчика включают в гнездо "Изм." на задней стенке прибора, вспомогательный электрод сравнения заполняют насыщенным раствором хлорида калия. Включив прибор в сеть, прогревают его 50—60 мин и корректируют нуль гальванометра.

Затем настраивают иономер по буферным растворам. Наливают в сухой стаканчик буферный раствор с pH 1,68, опускают в него электроды, температурный корректор устанавливают против отметки, отвечающей температуре раствора. После этого ручку потенциометра настройки ставят в среднее положение, переключатель "Размах" переводят в положение "–1—19 pH" потенциометром "Еи" и грубо корректируют стрелку гальванометра в положение "1,68 pH"; более плавно подводят стрелку к этой точке потенциометром "Еи".

Ополоснув электроды водой и осушив фильтровальной бумагой, опускают их в буферный раствор с pH 4,58, переключают кнопку диапазона в положение "4—9 pH", корректируют pH.

Точно так же проверяют pH стандартных буферных растворов с pH 6,88 (в диапазоне 4—9 pH) и pH 9,22 (в диапазоне 8—11 pH). Если при проверке во всех диапазонах отклонения pH не превышают 0,05, заканчивают настройку. После этого можно измерять pH исследуемого раствора.

Настраивает иономер по буферным растворам преподаватель (или лаборант) перед выполнением работы.

Стеклянный электрод оберегают от высыхания, так как это может изменять его характеристики; по окончании работы его погружают в воду.

Вспомогательный электрод заполняют насыщенным раствором хлорида калия и периодически доливают раствор.

§ 3. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Подобно определению величины pH, представляющей собой десятичный логарифм активности иона водорода, взятый с обратным знаком $pH = -\lg a_H$, рассчитывают и логарифмы активности других ионов, обозначая их через pX (p — начальная буква слов Potens или power — показатель). Таким образом, $pX = -\lg a_X$, где X — K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+} или NO_3^-, Cl^-, F^- и др.; a_X — активности этих ионов в растворах.

Измеряют pX при помощи электродных систем с ионоселективными индикаторными электродами.

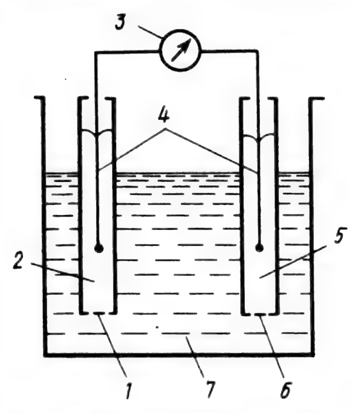


Рис. 69. Схема ячейки с ионоселективными электродами:

1 – селективная мембрана; *2* – ионоселективный электрод; *3* – вольтметр; *4* – вспомогательный (хлорсеребряный) электрод; *5* – электрод сравнения; *6* – жидкостный контакт; *7* – исследуемый раствор

Ионоселективными (ионообменными) или мембранными называют электроды, на межфазных границах которых происходят ионообменные реакции. Для определения активности иона в растворе pX используют два электрода, из которых один ионоселективный, а другой — электрод сравнения. Потенциал ионоселективного индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения зависит от активности определяемого иона в растворе и описывается уравнением Нернста (гл. III, § 2).

Мембрана ионоселективного электрода (рис. 69) проницаема только для определенного вида ионов. Поэтому при диффузии через нее возникает электродный потенциал, устанавливается электрохимическое равновесие, препятствующее дальнейшему проникновению ионов во внутренний раствор. Но равновесный потенциал ионоселективного электрода зависит от активности определяемого иона в растворе. Поэтому достаточно измерить потенциал ионоселективного электрода (с помощью хлорсеребряного электрода сравнения), чтобы найти активность (pX) иона в растворе.

В настоящее время промышленность выпускает ионоселективные электроды различного назначения (табл. 20). Среди них различают стеклянные; твердые электроды (с гомогенной или гетерогенной мем-

браной); жидкостные электроды на основе жидких компонентов, анионитов или хелатов и др.

Таблица 20. **Свойства некоторых ионоселективных электродов**[1]

Определяемый ион	Тип электрода	Пределы определений (М)	Внутреннее сопротивление при 20°С (мОм)
Na^+	ОР-Na-7113 Д	10^{-1} - 10^{-6}	200
K^+	ОР-K-7113 Д	10^{-1} - 10^{-6}	200
NH_4^+	ОР-NH_4-7113 Д	10^{-1} - 10^{-6}	200
Ca^{2+}	ЭМ-Са-01	10^{-1} - 10^{-4}	10
Mg^{2+}	ЭМ-Mg-01	10^{-1} - 10^{-4}	10
Cl^-	ЭМ-Cl-01	10^{-1} - 10^{-4}	0,5
Cl^-	ОР-Cl-7113 Д	10^{-1} - 10^{-5}	1
NO_3^-	ЭМ-NO_3-01	10^{-1} - 10^{-4}	1
F^-	ОР-F-7113 Д	10^{-1} - 10^{-6}	1

[1] Подробно см.: **Русин Г.Г.** Физико-химические методы анализа в агрохимии. М., 1990, с. 201.

Используя ионоселективные электроды, определяют активность ионов в растворах — pH, pK, pNa, pNH_4, pMg, pNO_3, pCl, pF, активности других ионов, а также изучают окислительно-восстановительный потенциал различных сред (почвы, растительного материала и т.п.).

Универсальный иономер ЭВ-74 позволяет измерять pX преобразователем от –1 до +19 с диапазонами: –1—4; 4—9; 9—14; 14—19 pX.

Измерительный электрод выбирают в зависимости от вида измеряемого иона, пределов и температуры измерения. При этом измерительные электроды подключают к гнезду "Изм" непосредственно или с помощью штекера. В качестве электрода сравнения применяют электрод вспомогательный ЭВЛ-1МЗ, который подключают к гнезду "Всп".

При определении pNa и pK в качестве измерительного электрода используют стеклянные электроды ЭСЛ-51г-04 или ЭСЛ-51г-05 (иногда мембранный электрод ЭМ-К-01); в качестве вспомогательного — хлорсеребряный электрод.

Натриевые, калиевые и нитратные электроды перед применением вымачивают в 0,1М растворе соответственно хлорида натрия, хлорида калия или нитрата калия в течение 6—8 ч. Калибровку (настройку)

шкалы иономера выполняют по серии стандартных растворов с известной концентрацией определяемого иона.

Измеряют концентрации катионов натрия, калия или нитрат-иона в растворе так же, как и pH, в диапазоне "–1—19", поскольку цифры шкал pH и pX совпадают.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА НА ИОНОМЕРЕ ЭВ-74

До начала измерения переключатели иономера установите в положения "*t*" и "-1—19". Включите иономер в сеть и прогрейте его 30 мин.

Слегка приподнимите стаканчик с электродами, отодвиньте столик, промойте электроды дистиллированной водой из промывалки. Остатки воды с электродов удалите кусочками фильтровальной бумаги.

Ход определения. Получите у преподавателя испытуемый раствор, налейте его в стаканчик иономера (до половины объема) и погрузите в него электроды.

После этого последовательно нажмите кнопки прибора "Катионы, анионы", "pX" и "–1—19".

Заметьте положение стрелки на шкале "–1—19" показывающего прибора (см. рис. 68) и нажмите кнопку соответствующего диапазона. Если показание по шкале "–1—19" оказалось между цифрами 8—9, то следует нажать кнопку диапазона 4—9.

Запишите показание стрелки иономера по шкале "0—5" и прибавьте к нему начальную цифру выбранного диапазона. На этом определение величины pH испытуемого раствора закончено.

Электроды до следующего определения оставьте в дистиллированной воде. Выключите иономер из сети.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВЫТЯЖКИ ИЗ ПОЧВЫ *

Приготовление водной (или солевой) вытяжки из почвы. В агрохимических и почвенных лабораториях определяют как pH водной вытяжки из почвы (актуальную кислотность), так и pH вытяжки на 1 М растворе хлорида калия (обменную кислотность). Но pH водной вытяжки из почвы — величина неустойчивая, меняющаяся в течение вегетационного периода. Поэтому чаще определяют pH солевой вытяжки (KCl-вытяжки) из почвы, значение которого обычно ниже, чем в водной вытяжке из той же почвы. По pH солевой вытяжки из почвы судят о степени ее кислотности и необходимости известкования.

Считают, что при pH 3—4 почва сильнокислая, 4—5 кислая, 5—6 слабокислая, 7 нейтральная, 7—8 слабощелочная, 8—9 щелочная, 9—11 сильнощелочная. Почвы с pH солевой вытяжки меньше 4,5 нуждаются в известковании.

Из средней пробы сырой (непросушенной) почвы возьмите навеску 20 г, взвешивайте в фарфоровой чашке на технохимических весах. Перенесите почву в колбу вместимостью 100—150 мл, прилейте 50 мл дистиллированной воды (или 0,1 М раствора хлорида калия), перемешайте содержимое колбы, закройте пробкой и оставьте на 18—24 ч (до следующего занятия). После этого осторожно, не взмучивая осадок, отберите пипеткой в стакан 20 мл прозрачной, бесцветной вытяжки для определения pH.

Ход определения pH вытяжки из почвы аналогичен описанному в § 4; используют индикаторный стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

§ 6. ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВЫ *

Получив водную вытяжку из почвы, готовят серию стандартных растворов хлорида калия для построения градуировочного графика. Подготавливают иономер ЭВ-74 к работе. Определяют pK стандартных растворов и строят градуировочный график. Наконец, определяют pK почвенной вытяжки и вычисляют содержание в ней калия.

Получение водной вытяжки из почвы. Из средней пробы берут на технических весах 20 г растертой воздушно-сухой почвы, переносят в колбу вместимостью 200 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды, встряхивают на ротаторе 10 мин и отфильтровывают в стакан через бумажный складчатый фильтр.

Приготовление стандартных растворов хлорида калия. Получите у преподавателя исходный 1 М раствор хлорида калия и 5 мерных колб вместимостью 100 мл, колбы пронумеруйте.

В колбу 1 отмерьте из бюретки 10 мл исходного раствора, доведите дистиллированной водой до метки, тщательно перемешайте. Полученный стандартный раствор 1 имеет концентрацию хлорида калия $1\cdot10^{-1}$ М или $c\ (K^+) = 1\cdot10^{-1}$ моль/л.

Затем 10 мл раствора 1 перенесите пипеткой в колбу 2 и также доведите водой до объема 100 мл, т.е. получите стандартный раствор 2 с концентрацией хлорида калия $1\cdot10^{-2}$ М или $c\ (K^+) = 1\cdot10^{-2}$ моль/л.

Аналогично получите стандартные растворы 3, 4, 5 с концент-

рациями соответственно $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л по катиону калия.

Подготовка иономера к работе. Измерительный калиевый ион-селективный электрод (ЭМ-К-01) подключите с помощью штуцера в гнездо "Изм." на задней стенке прибора. Вспомогательный хлорсеребряный электрод подключите в гнездо "Всп." на задней стенке прибора. Температурный компенсатор также подключается в гнездо на задней стенке (в автоматическом режиме).

Включите прибор в сеть и нажмите клавиши "*t*" и "–1—19", дайте иономеру прогреться 20—30 мин.

Калибровка (настройка) калий-селективного электрода по стандартным растворам. Начинайте калибровку с наиболее разбавленного стандартного раствора 5, в котором $c\ (K^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Перенесите пипеткой 20 мл этого раствора в измерительный стаканчик прибора. Промытые и высушенные фильтром электроды опустите в анализируемый раствор. Нажмите клавиши "+/–", "pX" и ручкой "Калибровка" установите стрелку прибора по шкале "–1—19" на значении 5. Далее нажмите клавишу диапазона "4—9" и ручкой "Калибровка" установите стрелку прибора на точном значении pK по шкале "0—5". Отключите иономер, нажав клавиши "*t*" и "–1—19". Перенесите электроды в дистиллированную воду.

Аналогично найдите значения pK для растворов 4—1, пользуясь сначала шкалой "–1—19", а затем шкалой "0—5".

По этим данным постройте (на миллиметровой бумаге) градуировочный график, откладывая на горизонтальной оси концентрацию растворов $c\ (K^+)$ моль/л, а на вертикальной — значение pK для тех же пяти растворов.

Определение pK почвенной вытяжки. Перенесите пипеткой 20 мл почвенной вытяжки в стаканчик прибора. Опустите в вытяжку электроды (предварительно промытые водой и высушенные фильтром). Нажмите клавиши "+/–" и "pX". По шкале "–1—19" найдите диапазон значения pK. После этого нажмите клавишу нужного диапазона и запишите точное значение pK по шкале "0—5". Иономер отключите, нажав клавиши "*t*" и "–1—19", электроды опустите в дистиллированную воду.

Зная pK почвенной вытяжки, найдите по градуировочному графику содержание в ней калия. Для этого из точки на вертикальной оси, отвечающей среднему значению pK, проведите прямую, параллельную горизонтальной оси, до пересечения с графиком. Из точки пересечения опустите перпендикуляр на горизонтальную ось. Таким образом вы найдете содержание калия в почвенной вытяжке $c\ (K^+)$ моль/л.

При необходимости определяют массу калия (m) в почвенной вы-

тяжке, умножая концентрацию калия $c(K^+)$ моль/л на объем вытяжки (V) и молярную массу эквивалента калия.

Агрохимики и почвоведы вычисляют также калийный потенциал почвы[1].

§ 7. ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММОНИЯ В ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВЫ

Получив водную вытяжку из почвы, готовят серию стандартных растворов хлорида аммония для построения градуировочного графика и иономер ЭВ-74 к работе.

Получение водной вытяжки из почвы см. § 6.

Приготовление стандартных растворов хлорида аммония. Получите у преподавателя исходный 1 М раствор хлорида аммония и пять мерных колб вместимостью 100 мл, пронумеруйте колбы.

В колбу 1 отмерьте из бюретки 10 мл исходного раствора, доведите дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Полученный стандартный раствор 1 имеет концентрацию хлорида аммония $1 \cdot 10^{-1}$ М или $c(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Потом 10 мл раствора 1 перенесите пипеткой в колбу 2 и, как обычно, доведите водой до метки, т.е. получите стандартный раствор хлорида аммония 2 с концентрацией хлорида аммония $1 \cdot 10^{-2}$ М или $c(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Аналогично получите стандартные растворы 3, 4 и 5 с концентрациями соответственно $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л по катиону аммония.

Подготовка иономера к определению pNH_4. Для работы используйте аммонийный измерительный ионоселективный электрод ЭМ-NH_4-01, который подключите с помощью штуцера в гнездо "Изм." на задней стенке прибора. Вспомогательный хлорсеребряный электрод подключите в гнездо "Всп." на задней стенке иономера. Температурный компенсатор также подключается в гнездо на задней стенке в автоматическом режиме.

Иономер включите в сеть, нажмите клавиши "t" и "–1—19".

Калибровка (настройка) аммоний-селективного электрода по стандартным растворам. Калибровку начните с наименее концентрированного раствора 5, у которого $c(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

---

[1] Подробно см.: **Аксенов С.М., Банкин М.П.** Физико-химические методы в агрохимии. Л., 1986. С 84.

Перенесите пипеткой 20 мл этого раствора в измерительный стаканчик прибора. Электроды, промытые водой и высушенные фильтровальной бумагой, опустите в анализируемый раствор. Нажмите клавиши "+/–", "pX" и ручкой "Калибровка" установите стрелку прибора на шкале "–1—19" на значении 5. Наконец, нажмите клавишу диапазона "4—9" и ручкой "Калибровка" установите стрелку прибора на точном значении pNH_4 по шкале "0—5".

Отключите иономер, нажав клавиши "*t*" и "–1—19", а электроды погрузите в дистиллированную воду.

Подобно этому найдите pNH_4 для растворов 4, 3, 2 и 1.

По этим данным постройте (на миллиметровой бумаге) градуировочный график, откладывая на горизонтальной оси концентрацию растворов $c\ (NH_4^+)$ моль/л, а на вертикальной — значения pNH_4 растворов.

Определение pNH_4 почвенной вытяжки. Перенесите пипеткой 20 мл почвенной вытяжки в стаканчик прибора, опустите в вытяжку электроды, предварительно промытые водой и высушенные фильтровальной бумагой. Нажмите клавиши "+/–" и "pX".

По шкале "–1—19" найдите диапазон значений pNH_4. Затем нажмите клавишу нужного диапазона и запишите точное значение pNH_4 по шкале "0—5".

Прибор отключите, нажав клавиши "*t*" и "–1—19", электроды опустите в дистиллированную воду.

Зная pNH_4 почвенной вытяжки, найдите по градуировочному графику $c\ (NH_4^+)$ моль/л (так же, как и при определении калия в § 6).

Если необходимо, вычисляют массу аммония (m) в почвенной вытяжке, умножая концентрацию $c\ (NH_4^+)$ моль/л на объем вытяжки и молярную массу эквивалента аммония.

Агрохимики определяют содержание аммонийного азота в почве и другими методами[1].

Ионометрически в водных вытяжках из почвы определяют содержание и других катионов, например магния. Последовательность операций остается той же, но используют магний-селективный электрод ЭМ-Mg-01, который калибруют по водным растворам хлорида магния.

---

[1] Практикум по агрохимии/Под ред Б.А. Ягодина. М., 1987.

§ 8. ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА В ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВЫ (ИЛИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ)*

Рассмотрим определение содержания нитрата в вытяжке из почвы. Сначала получают водную вытяжку из почвы, приготовляют серию стандартных растворов нитрата калия для построения градуировочного графика, готовят иономер ЭВ-74 к работе. Находят pNO_3 стандартных растворов и получают градуировочный график. Затем измеряют pNO_3 почвенной вытяжки и вычисляют содержание нитрат-иона.

Получение водной вытяжки из почвы см. § 6.

Приготовление стандартных растворов нитрата калия. Возьмите у преподавателя 1 М раствор нитрата калия и пять мерных колб вместимостью 100 мл. Занумеруйте колбы. В колбу 1 отмерьте из бюретки 10 мл исходного раствора, доведите дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Полученный стандартный раствор имеет концентрацию нитрата калия $1 \cdot 10^{-1}$ М, т.е. $c\,(NO_3^-) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Затем 10 мл этого раствора перенесите в колбу 2 и также доведите водой до объема 100 мл, т.е. получите стандартный раствор с концентрацией нитрата калия $1 \cdot 10^{-2}$ или $c\,(NO_3^-) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Продолжайте последовательное разбавление растворов и получите стандартные растворы, имеющие $c\,(NO_3^-) = 1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Подготовка иономера к работе. Электроды для этой лабораторной работы заблаговременно готовит преподаватель.

Новый измерительный NO_3-селективный электрод ЭМ-NO_3-01 перед применением вымачивают 24 ч в $1 \cdot 10^{-1}$ М растворе нитрата калия (при комнатной температуре).

До измерений внутреннюю полость корпуса ионоселективного электрода два раза промывают дистиллированной водой и еще дважды приэлектродным раствором (смесью 0,1 М раствора нитрата калия с 0,005 М раствором хлорида калия). После этого в корпус электрода заливают 1,5 мл того же приэлектродного раствора и ввинчивают хлорсеребряный индикаторный электрод.

Хранят NO_3-селективный электрод в 0,01 М растворе нитрата калия.

Приступая к работе, измерительный NO_3^--селективный электрод подключите в гнездо "Изм." на задней стенке прибора с помощью штуцера. Вспомогательный хлорсеребряный электрод включите в гнездо "Всп."; температурный компенсатор (в автоматическом режиме) также включается на задней стенке прибора.

Включите прибор в сеть, нажмите клавиши "*t*" и "–1—19" и дайте иономеру прогреться 20—30 мин.

Калибровка (настройка) NO_3-селективного электрода по стандартным растворам. Начинайте измерения с наиболее разбавленного раствора 5, имеющего $c\,(NO_3^-) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Перенесите пипеткой 20 мл этого раствора в стаканчик для измерений, погрузите в него электроды (промытые водой и высушенные фильтровальной бумагой). Нажмите клавишу "pX", ручкой "Калибровка" установите стрелку прибора по шкале "–1—19" на значении 5. Затем нажмите клавишу "4—9" и ручкой "Калибровка" установите точное значение pNO_3 по шкале "0—5". Отключите прибор, нажав кноки "*t*" и "–1—19".

Аналогично найдите pNO_3 для растворов 4, 3, 2 и 1, пользуясь сначала шкалой "–1—19", а затем шкалой "0—5". По этим данным постройте на миллиметровой бумаге градуировочный график, откладывая на горизонтальной оси концентрацию нитрата $c\,(NO_3^-)$ моль/л, а на вертикальной pNO_3 для всех пяти растворов.

Определение pNO_3 почвенной вытяжки. Перенесите пипеткой 20 мл почвенной вытяжки в измерительный стаканчик прибора, опустите в вытяжку электроды (промытые водой и высушенные фильтром). Нажмите клавишу "pX" и по шкале "–1—19" найдите диапазон значения pNO_3. После этого нажмите клавишу нужного диапазона и запишите точное значение pNO_3 по шкале "0—5". Иономер отключите, нажав клавиши "*t*" и "–1—19", электроды опустите в дистиллированную воду.

Зная pNO_3 почвенной вытяжки, найдите по градуировочному графику содержание нитрата в ней. Из точки на вертикальной оси, отвечающей среднему значению pNO_3, проведите прямую, параллельную горизонтальной оси до пересечения с графиком. Из точки пересечения опустите перпендикуляр на горизонтальную ось. Запишите найденную концентрацию нитрата в почвенной вытяжке $c\,(NO_3^-)$ моль/л.

По известной концентрации можно определить массу нитрата (m) в почвенной вытяжке как произведение $c\,(NO_3^-)$ моль/л на объем всей вытяжки и молярную массу эквивалента нитрат-иона.

Агрохимики определяют содержание нитратов не только в почвах, но и в растительных материалах[1].

---

[1] Подробно см.: **Русин Г.Г.** Физико-химические методы анализа в агрохимии. М., 1990. С 217.

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Дифференцированное потенциометрическое титрование смеси хлороводородной и уксусной кислот не удается из-за недостаточной четкости скачка потенциала около первой эквивалентной точки, отвечающей содержанию хлороводородной кислоты. Поэтому определение складывается из потенциометрического титрования двух аликвотных порций анализируемого раствора. Сначала титрованием порции водного раствора находят объем стандартного раствора гидроксида натрия (см. гл. XVIII, § 10), эквивалентный суммарному содержанию обеих кислот. Затем, титруя порцию водно-ацетонового раствора, определяют содержание хлороводородной кислоты, поскольку в присутствии ацетона степень диссоциации уксусной кислоты сильно понижается (гл. XVIII, § 16).

Для определения используют pH-метр — милливольтметр pH-121 (или другой потенциометр), у которого показывающий прибор градуирован от 1 до 14 pH для измерений в широком диапазоне, а также в узких интервалах pH 1—4, 4—9 и 9—14 для более точных измерений.

Индикаторным электродом служит стеклянный. Перед определением электроды тщательно промывают дистиллированной водой, остатки воды удаляют фильтровальной бумагой.

Ход определения. Получите у преподавателя немного анализируемого раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, доведите объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте.

Ополосните хорошо вымытую пипетку анализируемым водным раствором и перенесите 10 мл в чистый химический стакан для потенциометрического титрования (с магнитиком для магнитной мешалки).

Осторожно погрузите в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения, чтобы они не касались дна или стенок стакана (при необходимости можно добавить воды).

Промойте чистую бюретку стандартным раствором гидроксида натрия, наполните ее этим раствором, установите нижний мениск на нулевом делении. Оттянутый конец бюретки, опущенный в стакан для титрования, не должен касаться поверхности раствора.

Переведите pH-метр (потенциометр) в положение, позволяющее измерять pH (или ЭДС) контрольной цепи, и приступайте к определению.

Выполните сначала ориентировочное титрование, чтобы найти объем раствора гидроксида натрия, приблизительно соответствующий конечной точке титрования. Для этого прибавляйте в стакан из бю-

ретки порции по 1 мл титранта и каждый раз измеряйте pH. При этом нужно отметить два скачка pH по отклонениям стрелки прибора, включенного на широкий диапазон измерений: первый — небольшой, а второй — основной, отвечающий конечной точке титрования.

Затем включите найденный узкий предел измерений pH и выполните точное титрование в области, близкой к конечной точке титрования. Для этого к 10 мл водного анализируемого раствора прибавляйте стандартизированный раствор гидроксида натрия равными порциями по 6 капель до нечеткого первого скачка pH (не позволяющего установить расход титранта на нейтрализацию хлороводородной кислоты). Продолжайте титрование, но вблизи второго скачка pH титруйте порциями по 2 капли раствора гидроксида натрия и установите точный объем щелочи, отвечающий суммарному содержанию обеих кислот (V_1).

Чтобы определить содержание хлороводородной кислоты, перенесите пипеткой в стакан для титрования 10 мл анализируемого водного раствора, прибавьте 20 мл ацетона и титруйте раствором гидроксида натрия, прибавляя порции по 5 капель в области первого скачка pH (V_2).

Расход стандартного раствора гидроксида натрия на титрование уксусной кислоты найдите по разности $V_1 - V_2$.

Нормальную концентрацию и массу хлороводородной и уксусной кислот в анализируемом растворе можно вычислить, пользуясь уравнениями кислотно-основного титрования (гл. XVIII, § 11) или по формуле

$$m = \frac{V_1 c Э V_2}{V_3 100},$$

где m — масса хлороводородной или уксусной кислоты; V_1 — объем стандартизированного раствора гидроксида натрия, израсходованный до конечной точки титрования; c — нормальная концентрация раствора гидроксида натрия; $Э$ — молярная масса эквивалента хлороводородной или уксусной кислоты; V_2 — объем мерной колбы с анализируемым раствором; V_3 — объем аликвотной порции анализируемого раствора, взятый для титрования.

§ 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

При потенциометрическом титровании смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот первая точка эквивалентности соответствует

нейтрализации всей хлороводородной кислоты и нейтрализации ортофосфорной кислоты до дигидрофосфат-иона. Вторая точка эквивалентности отвечает нейтрализации дигидрофосфат-иона до гидрофосфат-иона.

Для потенциометрического титрования смеси пригоден любой pH-метр.

Ход определения. Получите у преподавателя испытуемый раствор и перенесите 25 мл пипеткой в химический стакан вместимостью 100 мл. Поставьте стакан на площадку магнитной мешалки, опустите в него мешалку.

Затем в испытуемый раствор погрузите индикаторный стеклянный электрод и один конец электролитического мостика, заполненного 0,1 н. раствором хлорида калия, а другой конец мостика — в сосуд с 0,1 н. раствором хлорида калия и хлорсеребряным электродом сравнения. Присоедините электроды к клеммам pH-метра.

Наполните бюретку 10^{-2} н. раствором гидроксида натрия и установите мениск раствора на нулевом делении. Не забудьте верхнее отверстие бюретки закрыть хлоркальциевой трубкой, чтобы защитить раствор гидроксида натрия от действия оксида углерода(IV) воздуха.

После этого включите магнитную мешалку и приступайте к титрованию, приливая по 1 мл раствора гидроксид натрия и измеряя ЭДС. Но вблизи точки эквивалентности приливайте титрант по 0,05 мл.

По результатам титрования постройте графики в координатах: потенциал — объем ($E - V$).

Массу ортофосфорной кислоты в исследуемом растворе (x) вычислите по формуле

$$x = Э(H_3PO_4)c(NaOH)(V''_{NaOH} - V'_{NaOH})/1000.$$

Массу хлороводородной кислоты (x') вычислите по формуле

$$x' = Э(HCl)\ c(NaOH)(2V'_{NaOH} - V''_{NaOH})/100,$$

где V'_{NaOH} и V''_{NaOH} — объемы раствора гидроксида натрия, израсходованные на титрование соответственно до первой и второй точек эквивалентности; $Э$ — молярная масса эквивалента.

ГЛАВА XXXII

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. ОТКРЫТИЕ ХРОМАТОГРАФИИ М.С. ЦВЕТОМ

14 мая 1987 г. исполнилось 115 лет со дня рождения знаменитого русского физиолога и биохимика Михаила Семеновича Цвета — основателя хроматографии. 21 марта 1988 г. исполнилось 85 лет с того дня, когда он впервые доложил об открытии хроматографии на заседании отделения биологии общества естествоиспытателей при Варшавском университете.

Что же сделал М.С. Цвет? Что самое главное в его исследованиях? Он открыл и использовал тайну природы, ранее скрытую от людей, — сорбционное разделение смесей.

Михаил Семенович открыл принцип хроматографии, изучил свойства 126 сорбентов для использования в хроматографии и разработал жидкостную адсорбционную колоночную хроматографию.

До 1931 г. продолжался скрытый период развития хроматографии. Расцвет хроматографии начался лишь после работ Е. Ледерера, Р. Куна и А. Винтерштейна, изучавших растительные пигменты в 30-х годах нашего века.

Но независимо от этого плодотворные идеи М.С. Цвета неудержимо развивались.

В 1938 г. Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер предложили тонкослойную хроматографию.

В 1941 г. А. Мартин и Р. Синг открыли распределительную жидкостную хроматографию, давшую потом частный метод — хроматографию на бумаге.

В 1947 г. Т.Б. Гапон, Е.Н. Гапон, Ф.М. Шемякин основали ионообменную хроматографию, в 1948 г. они разработали осадочную хроматографию.

В 1952 г. А. Мартин и А. Джеймс предложили новый метод — газожидкостную распределительную хроматографию. Появились и другие виды хроматографии.

Можно сказать, что 115-летие М.С. Цвета совпало с возрождением жидкостной колоночной адсорбционной хроматографии.

Объясняется это незаменимостью жидкостной колоночной хроматографии в технологии, особенно экологической, а также для контроля загрязненности окружающей среды.

§ 2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В широком смысле слова хроматография — это разделение двух- и многокомпонентных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных

веществ сорбционными методами в динамических условиях. Обычно разделение происходит при прохождении потока смеси через колонку, содержащую слой зерненого сорбента. При этом даже близкие по составу или строению вещества различно поглощаются сорбентами, происходит избирательная адсорбция, сильно сорбирующиеся вещества поглощаются в верхней части колонки, а слабее сорбирующиеся продвигаются дальше. Достигается разделение смеси на отдельные компоненты по длине колонки при повторяющихся процессах сорбции и десорбции в элементарных слоях.

Хроматографические разделения используются для качественного и количественного анализа.

Сам М.С. Цвет писал: "При фильтровании смешанного раствора через столб сорбента пигменты ... расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе сорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расцвеченный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа — хроматографическим методом"[1]. Впоследствии этот метод нашел применение для анализа неокрашенных веществ в различных средах.

Хроматография — современный и высокоэффективный метод, позволяет достаточно быстро и надежно определять содержание отдельных компонентов в смесях, концентрировать и идентифицировать эти компоненты. Она эффективна не только в химическом анализе, но и в химической технологии.

В биологии и агропромышленной сфере хроматографическое разделение и концентрирование используют перед количественным определением микроэлементов, а также для обнаружения пестицидных соединений в окружающей среде. При технологическом контроле пищевых производств хроматография служит для очистки веществ, анализа смесей органических кислот, аминокислот и других продуктов.

§ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Хроматографические методы классифицируют по: агрегатному состоянию среды, в которой осуществляется разделение смеси на ком-

---

[1] **Цвет М.С.** Хроматографический адсорбционный анализ. Изд. АН СССР. М., 1946.

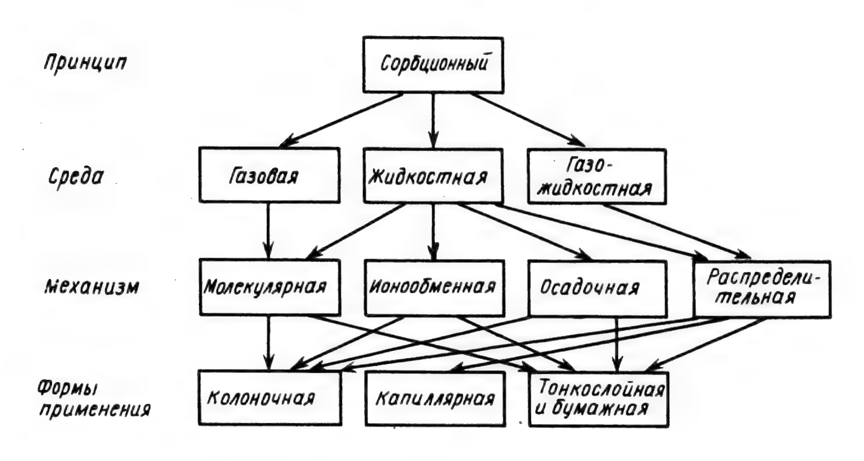
поненты; механизму (или химизму) процесса разделения; форме (аппаратуре или технике) проведения хроматографического процесса.

По агрегатному состоянию среды для разделения смеси различают газовую, жидкостную и газожидкостную хроматографию.

По механизму разделения смесей выделяют адсорбционную, ионообменную, распределительную, осадочную, лигандообменную хроматографию. Иногда выделяют окислительно-восстановительную, адсорбционно-комплексообразовательную хроматографию и др.

Различают колоночную, капиллярную и плоскостную хроматографии, т.е. хроматографию на бумаге (бумажную) и хроматографию в тонком слое (тонкослойную). Сочетание этих видов образует все многообразие методов хроматографического анализа и представлено по схеме:

Классификация хроматографических методов
(по К.В. Чмутову)



Особо стоят ионная и высокоэффективная жидкостная хроматография.

В некоторых вариантах разделение смесей веществ происходит в результате наложения нескольких механизмов, действующих одновременно. При этом образуются хроматограммы смешанного типа, но один из механизмов всегда остается преобладающим.

По способу получения хроматограмм в хроматографическом методе различают фронтальный, вытеснительный и элюентный анализы.

При **фронтальном анализе** исследуемую смесь непрерывно подают в

верхнюю часть колонки сорбента. Если раствор двухкомпонентный, т.е. содержит вещества A и B, то первым из колонки вытекает чистый растворитель, а после насыщения сорбента менее сорбирующимся веществом B, вытекает раствор, содержащий только компонент B. Но когда сорбент насытится веществом A, в приемник начинают поступать и компонент A и компонент B, т.е. оба компонента исходного раствора. Таким образом, при фронтальном анализе удается получить в чистом виде только одно, наименее сорбирующееся вещество двухкомпонентной (или многокомпонентной) смеси, полного разделения смеси на отдельные компоненты не происходит.

При **вытеснительном анализе** в колонку вводят порцию раствора, содержащего вещества A и B, которые поглощаются сорбентом. Затем эти компоненты вытесняются более сорбирующимся веществом D, т.е. компоненты вытесняются в соответствии с их избирательной сорбируемостью. Вследствие этого, компоненты A и B перемещаются вдоль слоя сорбента со скоростью, равной скорости движения вытесняющего вещества D. Сначала из колонки вытекает фракция, содержащая менее сорбируемый компонент B, а затем — компонент A, следовательно, при вытеснительном анализе получают в чистом виде вещества двухкомпонентной (или многокомпонентной) смеси.

При **элюентном анализе** в колонку вводят порцию исследуемого раствора, содержащего несколько компонентов (A, B, C) и непрерывный поток растворителя. В полученной хроматограмме положение компонентов соответствует их сорбируемости, например $A > B > C$, т.е. нижняя зона хроматограммы содержит чистое вещество C. Затем колонку промывают чистым растворителем и компоненты смеси перемещаются вдоль нее, вытесняя друг друга. Фракции фильтрата содержат сначала компонент C, затем B и, наконец, компонент A.

Массу каждого компонента, выделенного из смеси тем или иным хроматографическим методом, определяют обычными химическими, физико-химическими или физическими методами.

§ 4. ЖИДКОСТНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Разделение смесей веществ в открытой М.С. Цветом жидкостной адсорбционной хроматографии обусловливается различиями адсорбционных свойств компонентов, растворенных в жидкой фазе.

М.С. Цвет установил закон адсорбционного замещения: вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд: $A > B > C$, выражающий относительное адсорбци-

онное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая бо́льшим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим. Зональное распределение веществ в колонке адсорбента выражает и относительное расположение их в адсорбционном ряду (рис. 70). Но силы взаимодействия, определяющие адсорбцию, могут иметь различную природу и зависят от структуры молекул.

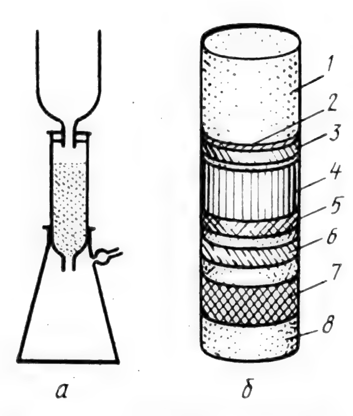


Рис. 70. Схема хроматографической колонки (*а*) и распределение окрашенных зон в столбике сорбента, образованных компонентами зеленого пигмента листьев растений (*б*), в опытах М.С.Цвета:

1 – бесцветная зона (спутники хлорофилла); *2* – желтая (ксантофилл β); *3* – желто-зеленая (хлорофиллин β); *4* – зелено-синяя (хлорофиллин α); *5, 6, 7* – желтые (ксантофилл α); *8* – серая (хлорофиллин)

На поверхности твердого сорбента имеются участки, силовое поле которых притягивает молекулы других веществ. При этом каждой концентрации адсорбируемого вещества соответствует определенное равновесное количество его на адсорбенте.

В жидкостной адсорбционной хроматографии разделение смесей веществ определяется многократным повторением элементарных актов адсорбции и десорбции и различиями в сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость массы адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при неизменной температуре графически выражается изотермой адсорбции (рис. 71).

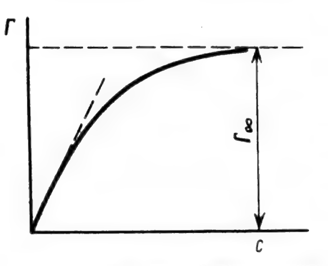


Рис. 71. Изотерма адсорбции по Лэнгмюру

Изотерма адсорбции показывает, что с ростом концентрации вещества (*с*) адсорбция (Г) растет только до определенного предела. По теории Лэнгмюра предельная адсорбция вещества наступает тогда, когда на поверхности адсорбента образуется насыщенный мономолекулярный слой. Но на сорбенте происходит не только адсорбция молекул из жидкой фазы, но и десорбция — возврат их в окружающую среду. Поэтому между поверхностью твердого адсорбента и жидкой фазой устанавливается подвижное равновесие, обусловливаемое равенством скоростей адсорбции и десорбции.

Уравнение изотермы адсорбции по Лэнгмюру имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_\infty (K_a c_p)/(1 + K_a c_p), \qquad (1)$$

где Γ — величина адсорбции, кмоль/кг; Γ_∞ — максимальная адсорбция, кмоль/кг; K_a — константа адсорбционного равновесия; c_p — равновесная концентрация растворенного вещества, кмоль/м^3.

Уравнение Лэнгмюра в отсутствие хемосорбции удовлетворительно описывает зависимость величины адсорбции от концентрации многих веществ в жидкой фазе. Оно показывает также, что существует предел адсорбции, увеличение концентрации раствора выше определенного значения не ведет к увеличению количества адсорбированного вещества.

Кроме того, на процесс адсорбции молекул из жидкой среды влияет присутствие молекул растворителя, которые адсорбируясь на поверхности сорбента, понижают сорбируемость растворенного вещества, искажают изотерму адсорбции. На величину адсорбции вещества влияют и другие факторы (структура сорбента, температура и др.).

Интерес к жидкостной адсорбционной хроматографии резко возрос в конце 50-х годов, когда появились новые селективные полимерные сорбенты, высокочувствительные методы детектирования, аппаратура для работы при высоких давлениях. А это привело к увеличению скоростей процессов в жидкостной адсорбционной хроматографии, повысило эффективность разделения смесей близких по свойствам веществ, позволило работать с малыми концентрациями компонентов.

В настоящее время жидкостная адсорбционная хроматография — это высокочувствительный, высокоселективный и экспрессный метод разделения и анализа многокомпонентных смесей в растворах, вполне отвечающий требованиям научно-технического прогресса.

§ 5. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменная хроматография — важнейший метод аналитического исследования смесей как неорганических, так и органических соединений.

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом (эквивалентном) обмене ионами, содержащимися в жидкой подвижной фазе (растворе) с ионами твердых сорбентов неподвижной фазы. Сорбенты, содержащие ионогенные группы, способные к обмену, называют ионообменниками или ионитами. Хроматограмма образуется вследствие неодинаковой способности к обмену у различных ионов хроматографируемого раствора. Этот вид хроматографии используют для фронтального, вытеснительного и элютивного методов анализа.

По знаку заряда обменивающихся ионов иониты подразделяют на катиониты и аниониты; существуют также амфолиты, т.е. иониты, обменивающие как катионы, так и анионы.

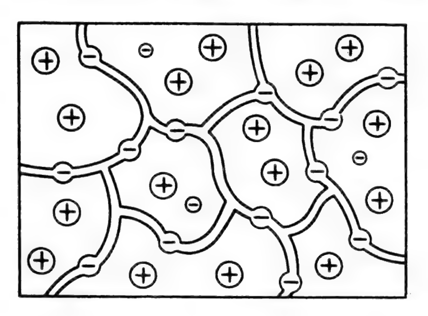


Рис. 72. Схематическое изображение структуры ионита

Каждый ионит состоит из нерастворимого полимерного каркаса, связанного валентными силами и несущего положительный или отрицательный заряд на ионогенных группах, компенсируемый зарядами подвижных противоионов — ионов с противоположным зарядом, вследствие чего ионит остается электронейтральным. Но, кроме того, в ионит может проникать с растворителем эквивалентное число коионов, т.е. ионов с тем же знаком заряда, что и у ионогенных групп каркаса (рис. 72).

В первом приближении ионообменное равновесие может быть описано законом действующих масс. Для уравнения реакции обмена на катионите двух однозарядных ионов (где R — матрица ионита)

$$RA + B^+ \rightleftharpoons RB + A^+$$

можно написать по закону действующих масс:

$$\frac{[RB][A^+]}{[RA][B^+]} = K_{A,B} \qquad (2)$$

или

$$\frac{[RB]}{[RA]} = K_{A,B}\frac{[B^+]}{[A^+]}.$$

Если ионы, находящиеся в твердой фазе, обозначить через $\bar{A}^+$ и $\bar{B}^+$, то

$$\frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}]} = K_{A,B}\frac{[B^+]}{[A^+]}, \qquad (3)$$

где $K_{A,B}$ — константа ионного обмена; $[A^+]$ и $[B^+]$ — концентрации ионов A^+ и B^+ в жидкой фазе; $[\bar{A}^+]$ и $[\bar{B}^+]$ — концентрации этих ионов в твердой фазе.

При этом возможны три случая ионного обмена:

1) $K_{A,B} > 1$, ион раствора имеет меньшее сродство к иониту, чем ион ионита и обмен будет незначительным;

2) $K_{A,B} < 1$ ион раствора имеет большее сродство к иониту, чем ион, первоначально связанный с ионитом, и обмен в растворе будет происходить достаточно полно;

3) $K_{A,B} = 1$, сродство ионов A^+ и B^+ к иониту одинаково.

Для реакции обмена на катионите двухзарядного катиона на однозарядный

$$2RA + B^{2+} \rightleftharpoons R_2B + 2A^+$$

по закону действующих масс можно записать соотношение

$$\frac{[\bar{B}^{2+}]}{[\bar{A}^+]^2} = K_{A,B}\frac{[B^{2+}]}{[A^+]^2}. \qquad (4)$$

Константа обмена позволяет количественно характеризовать равновесие ионного обмена. Статика ионообменного равновесия имеет большой теоретический и практический интерес. Предложено несколько эмпирических уравнений для описания статики ионного обмена. Наиболее удовлетворительным считается уравнение Б.П. Никольского, используемое для прогнозирования условий хроматографического разделения ионов (см. § 8).

Более сложна теория динамики хроматографического разделения смесей ионов на колонках ионитов. Методы определения констант обмена ионов по результатам опытов в динамических условиях также используют для прогнозирования условий хроматографического разделения ионов (см. § 8).

Прогнозирование условий хроматографического разделения ионов по данным статических и динамических опытов имеет свои преимущества и ограничения.

Первыми ионообменными материалами были неорганические: пермутит ($m\mathrm{Na_2O}\cdot n\mathrm{Al_2O_3}\cdot p\mathrm{SiO_2}\cdot x\mathrm{H_2O}$), хроматографирующий оксид алюминия $(\mathrm{Al_2O_3})_m\cdot\mathrm{AlO_2Na}$ и др.

Хроматографирующий оксид алюминия — белое вещество. Если через колонку, наполненную оксидом алюминия, пропускать фиолетовый раствор смеси нитратов меди и кобальта, то в верхней части колонки появится голубая зона Cu^{2+}, ниже — розовая зона Co^{2+} и еще ниже — бесцветная зона обменного Na^+, вытесненного ими из ионооб-

менника. При дальнейшем фильтровании раствора окрашенные зоны постепенно увеличиваются и занимают всю колонку. Наконец, если продолжать пропускание смеси, то первой пройдет в фильтрат соль натрия, а затем потечет фильтрат розового цвета, содержащий соль кобальта, но не содержащий иона Cu^{2+} (рис. 73).

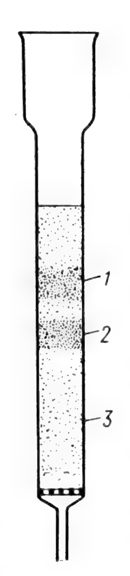


Рис. 73. Хроматограмма ионов на оксиде алюминия:

1 – голубая зона меди (II); *2* – розовая зона кобальта (II); *3* – бесцветная зона натрия

Разносторонние исследования возможностей применения этого ионита в качественном анализе проведены К.М. Ольшановой. В частности, ею предложен оригинальный метод разделения катионов на группы с помощью хроматографирующего оксида алюминия, который используют также для концентрирования ионов в количественном анализе.

В последнее время много внимания уделяется изысканию новых неорганических ионитов (на основе титана и циркония) с высокой обменной емкостью. В отличие от ионообменных смол они устойчивы к воздействию высоких температур и радиоактивных излучений.

В частности, синтезированы и изучены новые неорганические титановые иониты: фосфат, хромат, вольфрамат, арсенат титанила, надтитановая кислота и надтитанат калия.

Однако наиболее важное значение для ионообменной хроматографии имеют синтетические полимерные ионообменные смолы.

§ 6. ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА И ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Катиониты содержат активные функциональные группы $—SO_3H$, $—COOH$ или $—OH$ (фенольная группа), которые прочно связаны со скелетом смолы. Подвижными, т.е. обменными, остаются только противоионы: ионы водорода этих групп (Н — форма катионита) или заместившие их катионы (солевая форма). У анионитов обменными являются гидроксид-ионы или анионы кислот. Из смол отечественного производства чаще всего применяют катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-23 и аниониты ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17, АВ-31. Ионный обмен подчиняется закону действующих масс и происходит в эквивалентных количествах (см. гл. VI, § 3).

В количественном химическом анализе ионообменная хроматография используется главным образом для разделения смесей ионов. С помощью ионообменной хроматографии удается разделить смеси таких близких по свойствам элементов, как лантаноиды, а также смеси щелочных и щелочно-земельных металлов. При этом применяют растворы солей лимонной, винной и других кислот, которые образуют с отдельными лантаноидами комплексные анионы. Последние обладают различной прочностью и различной сорбируемостью, что и используют для разделения.

Имеются и другие возможности использования комплексообразования для хроматографического разделения смесей ионов. Раствор, содержащий несколько видов катионов, пропускают через колонку Н-катионита и все они поглощаются ионообменной смолой. Затем через колонку пропускают промывную жидкость, которая с одним из поглощенных катионов образует отрицательно заряженные комплексные ионы. Последние не задерживаются катионитом и проходят в фильтрат.

Например, если через колонку Н-катионита КУ-2 пропустить раствор, содержащий катионы Pb^{2+} и Cu^{2+}, то они поглощаются смолой. При последующем промывании колонки смесью винной кислоты и концентрированного аммиака свинец входит в состав комплексных анионов, например $[Pb(HC_4H_4O_6)_3]^-$, которые не задерживаются катионитом и вымываются в фильтрат, где свинец и определяют количественно. Медь образует с аммиаком промывной жидкости положительно заряженные комплексы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, которые удерживаются катионитом, но их можно вымыть из катионита хлороводородной кислотой.

Можно поступить и иначе: к раствору, содержащему катионы Pb^{2+} и Cu^{2+}, сначала прибавить смесь винной кислоты с аммиаком и перевести простые катионы в разноименно заряженные комплексные ионы, а затем пропускать жидкость через Н-катионит. При этом комплексные анионы $[Pb(HC_4H_4O_6)_3]^-$ будут переходить в фильтрат, а комплексные катионы тетрааммиаката меди — задерживаться катионитом.

Комплексообразование используют и для разделения металлов на анионитах. Например, если через анионит АВ-17 в цитратной форме (т.е. насыщенный анионами лимонной кислоты $C_6H_5O_7^{3-}$) пропускать раствор, содержащий катионы Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}, то первые три катиона не попадут в фильтрат. Они образуют с цитрат-ионами комплексные анионы, например $[Fe(C_6H_5O_7)_2]^{3-}$, $[Cu(C_6H_5O_7)]^-$, $[Ni(C_6H_5O_7)]^-$, задерживаемые анионитом. Катионы щелочно-земельных металлов и магния не образуют отрицательно заряженных комплексов

с цитрат-ионами, не задерживаются анионитом и переходят в фильтрат.

Кроме того, для хроматографического разделения ионов может быть использована их амфотерность. Это возможно в тех случаях, когда раствор содержит смесь амфотерных и неамфотерных катионов. Такой раствор пропускают через Н-катионит, задерживающий все катионы. Затем промывают колонку раствором гидроксида натрия или калия, в результате чего поглощенные катионы вытесняются из катионита. При этом действием избытка щелочи амфотерные катионы переходят в анионы, которые не задерживаются катионитом и проходят в фильтрат. Катионы неамфотерных металлов образуют со щелочью нерастворимые гидроксиды, осаждающиеся в колонке на зернах катионита. Например, если колонку катионита КУ-2, поглотившего ионы Fe^{3+} и Cu^{2+}, промывать концентрированным раствором NaOH, то амфотерный катион Cu^{2+} переходит в гидрокомплекс $[Cu(OH)_4]^{2-}$ и можно наблюдать, как из колонки вытекает синий раствор куприта натрия. Катион Fe^{3+} со щелочью образует гидроксид $Fe(OH)_3$, который остается в колонке, но при необходимости может быть удален действием кислоты. Таким образом удается разделить смесь катионов Fe^{3+} и Cu^{2+}. Подобно этому от железа и других неамфотерных металлов отделяют амфотерные: алюминий, хром, цинк, сурьму, молибден.

§ 7. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В статических условиях коэффициенты распределения ($K_{\text{р}}$) ионов между ионообменной смолой и равновесным раствором определяют по уравнению

$$K_{\text{р}} = M_{\text{с}} V/(M_{\text{р}} m), \qquad (5)$$

где $M_{\text{с}}$ — масса ионов в фазе сорбента; V — объем исследуемого раствора; $M_{\text{р}}$ — масса иона в равновесном растворе; m — масса ионита.

В табл. 21 приведены коэффициенты распределения некоторых микроэлементов между Н-катионитом КУ-2 и растворами хлороводородной кислоты, а также факторы разделения. Последние представляют собой отношения коэффициентов распределения двух ионов:

$$D = K^1_{\text{р}}/K^2_{\text{р}}. \qquad (6)$$

Из табл. 21 видно, что при концентрациях хлороводородной кислоты от 0,1 до 0,5 М ион железа(III) сорбируется катионитом лучше всех двухзарядных ионов микроэлементов. Факторы разделения показыва-

ют, что, пользуясь Н-катионитом КУ-2, можно отделить ионы всех двухзарядных микроэлементов от мешающего их определению железа(III). При этом медь(II) лучше отделять от железа(III) из 0,5 н. раствора, а другие микроэлементы — из 0,1 н. растворов хлороводородной кислоты.

Таблица 21. **Коэффициенты распределения и факторы разделения некоторых микроэлементов**

Концентрация HCl, моль/л	Коэффициент распределения K_p					Фактор разделения D			
	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	$\frac{Fe^{3+}}{Mn^{2+}}$	$\frac{Fe^{3+}}{Co^{2+}}$	$\frac{Fe^{3+}}{Ni^{2+}}$	$\frac{Fe^{3+}}{Cu^{2+}}$
0,1	3726,06	292,95	286,54	256,12	335,44	12,71	13,00	14,47	11,10
0,5	111,88	22,45	32,09	40,03	4,76	4,95	3,48	2,79	23,50
1	0,75	0	0	5,90	0,74	-	-	0,12	0,01
2-8	0	0	0	0	0	-	-	-	-

Если среда содержит лиганды, координируемые металлами, то в растворе устанавливаются равновесия между простыми катионами металлов, комплексными катионами, нейтральными молекулами и анионными комплексами. В этих случаях для прогнозирования условий хроматографического разделения исследуют ионное состояние металла в растворе, изучают сорбируемость его катионитами и анионитами. Например, помимо распределения микроэлементов между катионитами и растворами (см. табл. 21), изучают коэффициенты распределения их между анионитами и растворами хлороводородной кислоты (табл. 22).

Таблица 22. **Коэффициенты распределения ионов металлов между анионитом АВ-17 и растворами хлороводородной кислоты**

Концентрация HCl, моль/л	Коэффициент распределения K_p					
	Fe(III)	Cu(II)	Co(II)	Ti(IV)	Mn(II)	Ni(II)
0,1-1	0	0	0	0	0	0
2	10,44	0	0	0	0	0
4	42,82	7,15	0	0	0	0
6	87,56	15,40	3,44	0	0	0
8	267,42	17,27	31,91	5,27	0	0
10	635,28	21,63	61,47	10,12	15,37	0
12	457,60	17,66	90,49	8,13	42,84	0

Эти данные показывают, что никель практически не образует хлоридных анионных комплексов и не сорбируется анионитами. У марганца отрицательно заряженные комплексные ионы обнаруживаются в 10 М, у титана в 8 М, у кобальта в 6 М, у меди в 4 М и у железа в 2 М хлороводородной кислоте. Анионные комплексы этих металлов можно расположить в следующий ряд по уменьшению стойкости:

$$[FeCl_4]^- > [CuCl_4]^{2-} > [CoCl_4]^{2-} > [TiCl_6]^{2-} > [MnCl_4]^{2-}$$

При более низких концентрациях раствора хлороводородной кислоты анионные хлоридокомплексы металлов разрушаются. Поэтому, если колонку анионита, сорбировавшего несколько металлов, промывать раствором кислоты, постепенно понижая ее концентрацию, то удается последовательно разрушать анионные комплексы, десорбировать отдельные металлы и, таким образом, отделять их от других компонентов, еще удерживаемых анионитом. На этом основан, например, анионообменный метод разделения микроэлементов (кобальта, никеля, марганца и меди) при определении их в почвах.

§ 8. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ ПО КОНЦЕНТРАЦИОННЫМ КОНСТАНТАМ ОБМЕНА

Коэффициенты распределения ионов зависят от статических параметров опыта (концентрации катиона и кислоты в растворе, значения pH, зернения ионита и т.п.). Поэтому, прогнозируя условия хроматографического разделения, определяют константы обмена ионов по уравнению Б.П. Никольского:

$$\bar{a}_A^{1/z_A} / \bar{a}_B^{1/z_B} = K_{A,B}(a_A^{1/z_A} / a_B^{1/z_B}), \qquad (7)$$

где $\bar{a}_A$ и $\bar{a}_B$ — активности обменивающихся ионов в ионите; a_A и a_B — активности тех ионов в растворе; z_A и z_B — заряды ионов.

Но вычисление констант обмена ионов в статических условиях по Б.П. Никольскому до сих пор остается довольно сложной задачей, так как требует определения коэффициентов активности ионов в фазе ионита.

Более удобно определение концентрационных констант обмена в результате динамических опытов по уравнению, предложенному Г.М. Колосовой и М.М. Сенявиным:

$$K_M^H = V_{макс}[H^+]^z/(a^z L s), \qquad (8)$$

где K_M^H — концентрационная константа обмена металла на водород; $V_{макс}$ — объем промывного раствора кислоты, отвечающий максимуму выходной кривой катиона; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в промывном растворе; a — полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) катионита по сорбируемому катиону; L — длина слоя смолы; s — поперечное сечение колонки; z — заряд вытесняемого катиона.

Пользуясь этим методом, вводят исходный раствор соли того или иного катиона в верхнюю часть колонки Н-катионита КУ-2. Промывают колонку раствором хлороводородной кислоты, собирая и анализируя фракции фильтрата. По кривым, имеющим хорошо выраженный пик концентрации, находят объем раствора, отвечающий максимальному содержанию катиона металла в фильтре, $V_{макс}$. Вычисляют по уравнению (8) K_M^H для некоторых сельскохозяйственных микроэлементов (результаты вычислений приведены в табл. 23).

Таблица 23. **Концентрационные константы обмена катионов микроэлементов на водород**

Катион	$[H^+]$, моль/л	$V_{макс}$, мл	K_M^H
Fe^{3+}	1,0	20,0	2,82
Mn^{2+}	1,0	20,0	2,08
Co^{2+}	1,0	20,0	2,68
Cu^{2+}	1,0	15,0	2,14
Zn^{2+}	1,0	12,0	1,50

Концентрационная константа обмена дает количественную характеристику сорбируемости одного иона по сравнению с другим. Если $K_M^H = 1$, то сорбируемость обоих ионов одинакова. При $K_M^H > 1$ вытесняющий ион проявляет большее сродство к сорбенту, чем вытесняемый. При $K_M^H < 1$ наблюдается обратная картина.

Величина K_M^H позволяет прогнозировать условия хроматографичес-

кого разделения ионов, определять коэффициенты селективности, т.е. отношения констант обмена двух катионов:

$$K_{сел} = K_1^{H}/K_2^{H}. \qquad (9)$$

Зная K_M^H, вычисляют $V_{макс}$ для вымывания из колонки катионов раствором хлороводородной кислоты различной концентрации, например от 0,1 до 2 М (табл. 24).

Таблица 24. **Расчетные величины $V_{макс}$ для вымывания катионов раствором**

Катион	K_M^H	$[H^+]$, моль/л	$V_{макс, расч}$, мл	Катион	K_M^H	$[H^+]$, моль/л	$V_{макс, расч}$, мл
Fe^{3+}	2,82	0,1	20080	Co^{2+}		1,0	20,2
		0,5	161,0			2,0	5,1
		1,0	20,0	Cu^{2+}	2,14	0,1	1496
		2,0	2,5			0,5	59,8
Mn^{2+}	2,08	0,1	2005			1,0	15,0
		0,5	80,0			2,0	3,7
		1,0	20,0	Zn^{2+}	1,50	0,1	1207
		2,0	5,0			0,5	48,3
Co^{2+}	2,68	0,1	2018			1,0	12,1
		0,5	80,7			2,0	3,0

Это позволяет прогнозировать оптимальные концентрации растворов кислоты для вымывания разделяемых катионов и объемы этих растворов, отвечающие максимумам выходных кривых. Например, из табл. 24 видно, что для отделения цинка от железа целесообразно вымывать цинк из катионита 0,1 М хлороводородной кислоты ($V_{макс}$ = 1207 мл), которая железо практически не десорбирует ($V_{макс}$ = 20 080 мл). Железо легко вымыть 2 М кислотой ($V_{макс}$ = 2,5 мл).

Описанная методика прогнозирования условий хроматографического разделения ионов используется и в анализе пестицидных органических соединений.

§ 9. ПОДГОТОВКА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ К РАБОТЕ

Хроматографическое разделение смесей ионов, а также их концентрирование осуществляют с помощью как катионитов, так и анионитов.

Готовят ионообменные смолы к работе в статических или динамических условиях, в зависимости от их дальнейшего применения. Как правило, в статических (равновесных) условиях иониты готовят для статических опытов. Динамические опыты с применением ионообменных колонок[1] требуют и подготовки смол в динамических условиях.

Подготовка катионитов. Продажный катионит марки КУ-2, КУ-1 или КУ-23 рассеивают на ситах и отбирают фракцию с диаметром зерен 0,5—1 мм (измельчать иониты не рекомендуется). Переносят сухой катионит в большой химический стакан (или в делительную воронку), заливают пятикратным объемом насыщенного раствора хлорида натрия и оставляют на сутки для набухания. После этого декантируют жидкость, заливают катионит 1 М раствором NaOH и оставляют стоять на 2—3 ч (при периодическом перемешивании). Сливают побуревшую жидкость и заливают катионит новой порцией раствора щелочи. Эту операцию повторяют до тех пор, пока щелочь перестанет окрашиваться в бурый или желтый цвет. Таким образом удаляют из катионита примеси низкомолекулярных органических соединений.

Затем катионит обильно промывают водой, заливают его пятикратным объемом 2 М HCl и оставляют стоять на 2—3 ч для вымывания минеральных примесей. Обработку катионита свежими порциями кислоты повторяют до прекращения вымывания примесей и до отрицательной реакции на ион Fe^{3+} (с NH_4SCN).

Наконец, катионит отмывают водой до полного удаления ионов хлора (проб с нитратом серебра). Воздушно-влажный катионит хранят в склянке с притертой пробкой и используют для сорбции катионитов в статических условиях.

Несколько иначе обрабатывают катионит для опытов в динамических условиях, проводимых с применением ионообменных колонок. В этом случае набухший и обработанный щелочью катионит переносят в хроматографическую колонку (см. рис. 72,*а*). Для изготовления колонки нередко используют обычную бюретку с краном, в нижнюю часть которой помещают опорный тампон из стеклянной ваты. Бюретку наполняют дистиллированной водой и сверху вносят зерна катионита слоем 5—10 см, лишнюю воду выпускают, оставляя над уровнем катионита приблизительно 0,5 мл воды. Через колонку пропускают 2 М HCl до полного вытеснения из смолы ионов Fe^{3+} (проба фильтрата с NH_4SCN). Наконец, отмывают катионит от избытка кислоты водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому

---

[1] Обменную емкость обычно характеризуют числом миллимоль эквивалентов иона, поглощаемых 1 г ионита.

или до полного удаления ионов хлора (проба с нитратом серебра). После такой обработки колонка готова для концентрирования или разделения катионов.

Описанным способом получают катионит в водородной форме. При необходимости можно перевести его в какую-нибудь солевую форму. Например, обрабатывая Н-катионит растворами солей аммония, натрия или кальция, получают соответственно NH_4-, Na- или Ca-катионит.

Иногда в специальных целях ионитные колонки обрабатывают горячими растворами кислот, ацетоном, этанолом, пероксидом водорода, другими реактивами. Это делается для более тщательной очистки ионитов, используемых в пищевой промышленности и в медицине.

Подготовка анионитов. Подготовка анионитов преследует цель перевести их в активное состояние, очистить от примесей и получить определенную форму анионита.

Выделив путем рассева необходимую фракцию анионита, дают ему набухнуть в растворе хлорида натрия, как и при подготовке катионита. Однако последовательность обработки кислотой и щелочью в этом случае обратная. Сначала анионит обрабатывают в стакане или делительной воронке порциями 2 М HCl (пока она не перестанет окрашиваться минеральными примесями и давать положительную реакцию на Fe^{3+} с NH_4SCN).

После обильного промывания водой высокоосновный анионит (например, АВ-17 или АВ-16) обрабатывают 1 М раствором NaOH в статических или динамических условиях до отрицательной реакции на ион хлора.

Для удаления избытка щелочи анионит промывают прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой, не содержащей оксида углерода(IV), добиваясь нейтральной реакции (проба с фенолфталеином).

Низкоосновные аниониты (АН-2Ф, АН-1 и др.) обрабатывают вместо гидроксида натрия 1 н. раствором карбоната натрия.

Таким образом получают анионит в гидроксидной форме. Если возникает необходимость, то ОН-анионит переводят в Cl- или SO_4-форму, обрабатывая его растворами хлоридов или сульфатов.

Подготовка к работе ионообменных смол, еще не бывших в употреблении, довольно длительна и трудоемка. Выполнение ее на лабораторном занятии не всегда целесообразно. Поэтому нередко студентам выдаются катиониты и аниониты, уже подготовленные соответствующим образом для проведения того или иного опыта.

§ 10. ИОННЫЙ ОБМЕН И ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД, ПОЧВ, РАСТЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ ГЕРБИЦИДНЫХ ОСТАТКОВ И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Успешное решение вопросов гигиены и токсикологии пестицидных соединений, загрязняющих окружающую среду и пищевые продукты, возможно только при наличии высокочувствительных и в то же время простых методов определения их содержания. Между тем классические химические методы оказались малопригодными для этих целей из-за недостаточной чувствительности, длительности и громоздкости. Новые перспективы определения следов пестицидных (гербицидных) соединений открыла ионообменная хроматография.

Ведутся работы на стыке исследования новых полимерных ионообменных материалов, использования их для современного хроматографического анализа, применения ионного обмена и ионообменной хроматографии в сельскохозяйственном анализе и при контроле загрязненности экологических объектов пестицидными остатками.

Были систематически исследованы закономерности ионообменной и молекулярной сорбции важнейших групп гербицидно активных соединений: хлоруксусных, хлорпропионовых, хлорбензойных и хлорфеноксиуксусных кислот, а также хлорацетатов, хлорпропионатов, хлорбензоатов и хлорфеноксиацетатов.

Для этих групп гербицидных ионов в динамических условиях были определены концентрационные константы обмена, а по ним удалось прогнозировать условия хроматографического разделения смесей ионов и осуществить их разделение.

На основе полученных данных были разработаны хроматографические методы определения содержания трихлорацетата натрия, далапона, трихлорбензоата, 2,4-Д, пропанида и ялана в природных водах, почвах и растительном материале.

Определение содержания микроэлементов требует использования достаточно чувствительных и точных методов их определения. Для удаления ионов, мешающих определению микроэлементов, ионообменная хроматография представляется наиболее обнадеживающей.

Ионный обмен при анализе почв позволяет одновременно с разделением компонентов анализируемой смеси концентрировать микроэлементы из почвенных вытяжек (что особенно важно при анализе бедных микроэлементами почв), отказаться от громоздких традиционных методов.

В частности, в динамических условиях на Н-катионитах КУ-2-8 и КУ-1 определены концентрационные константы обмена марганца(II),

железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка на водород в солянокислых растворах (см. § 8), прогнозировались условия хроматографического разделения двухкомпонентных смесей разнозарядных и равнозарядных ионов микрокомпонентов. Была установлена целесообразность катионообменного концентрирования микроэлементов перед определением их в вытяжках из почвы.

Не менее перспективен для разделения смесей микроэлементов анионный обмен. На основе теоретических исследований о сравнительной прочности хлоридных ацидокомплексов микроэлементов был разработан анионообменный метод определения кобальта, никеля, марганца и цинка в почвах.

Разумеется, возможны и комбинированные методы разделения смесей микроэлементов при определении содержания их в почвах.

Фосфорные удобрения содержат микрокомпоненты (медь, цинк, марганец, кобальт, никель, молибден и др.), оказывающие физиологическое действие на растения; выпускаются и специальные микроудобрения. Разделение и количественное определение микрокомпонентов в них традиционными химическими методами длительно и трудоемко. Поэтому перспективно применение ионообменной хроматографии при анализе фосфорных удобрений и микроудобрений на содержание биологически активных ионов-микрокомпонентов. Например, известны ионообменные методы определения микрокомпонентов (меди, марганца, цинка, молибдена, железа) в солянокислых вытяжках из суперфосфата, а также в фосфоритной муке и апатитовом концентрате. Возможно использование катионного и анионного обмена для определения марганца, меди и железа в цитратных вытяжках из суперфосфата.

Кроме того, установлено, что для количественного определения низких содержаний микроэлементов (кобальта, меди, никеля) в минеральных удобрениях на основе нитратов можно применять предварительное концентрирование с помощью катионита КУ-2-8.

Целесообразно также анионообменное концентрирование и отделение цинка от мешающих ионов (кальция, магния и др.) при определении низких содержаний его в удобрениях на основе хлорида калия. Эти операции основаны на том, что в хлоридных растворах образуются устойчивые анионные хлоридокомплексы цинка, хорошо сорбируемые анионитом АВ-17-8. Последующее элюирование цинка из колонки небольшим объемом воды, в которой анионные комплексы разрушаются, позволяет повысить концентрацию цинка в десятки и сотни раз.

§ 11. ЛИГАНДНАЯ СОРБЦИЯ

Лигандная сорбция основана на комплексообразовании между содержащимся в катионите металлом и лигандами омывающего раствора — соединениями, имеющими донорный азот.

Получены сравнительные данные лигандной, молекулярной и ионообменной сорбции аммиака, мочевины и тиомочевины сульфокатионитом КУ-2-8 в медной, цинковой и кадмиевой формах; рассчитана массовая доля каждого вида поглощения в общем процессе сорбции.

Установлено, что основным процессом в общем поглощении этих соединений является лигандная сорбция. Построены изотермы лигандной сорбции аммиака, мочевины и тиомочевины солевыми формами катионита КУ-2-8.

Наиболее перспективной для лигандообменного разделения смесей аммиака, мочевины и тиомочевины оказалась кадмиевая форма катионита.

Хинин сорбируется солевыми формами катионита КУ-2-8 главным образом за счет лигандной сорбции. Происходящее одновременно ионообменное поглощение хинина выражено слабее, а молекулярная сорбция — крайне незначительна. Лигандная сорбция хинина солевыми формами катионита отличается высокой селективностью и может быть использована при хроматографическом разделении смесей биологически активных соединений.

Хроматографическое отделение наркотических соединений от других кислот за счет лигандной сорбции дает хорошие результаты.

§ 12. ЖИДКОСТНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Этот метод основан на различном распределении хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. При этом образующий колонку носитель (т.е. пористое вещество) удерживает на своей поверхности только одну из жидкостей, которая служит неподвижным растворителем. Вторая жидкость, не смешивающаяся с первой, служит подвижным растворителем, пропускаемым через колонку с небольшой скоростью.

Инертными носителями в распределительной хроматографии являются силикагель, кремнезем, оксид алюминия, чаще всего крахмал; *неподвижными* растворителями обычно бывают вода, этанол, некоторые другие полярные жидкости, а *подвижными* растворителями — малополярные жидкости — пентанол или бутанол, ацетон и т.п.

Коэффициент распределения вещества представляет собой отношение концентрации его в подвижном растворителе к концентрации его в неподвижном растворителе (при достижении состояния равновесия):

$$K = c_{подв}/c_{неподв}. \quad (10)$$

Поскольку у компонентов смеси разные коэффициенты распределения, скорость передвижения их по колонке также различна. Наибольшей скоростью обладает компонент с наибольшим коэффициентом распределения.

Обычно анализируемую смесь растворяют в воде (т.е. в неподвижном растворителе) и вводят в колонку из пористого материала, инертного к хроматографируемым веществам и применяемым растворителям. Дают раствору впитаться в верхнюю часть носителя и промывают колонку подходящим подвижным растворителем. При этом компоненты смеси перераспределяются между несмешивающимися жидкостями. Вследствие различной скорости движения компонентов в колонке образуются зоны отдельных веществ, постепенно переходящих в фильтрат.

С помощью распределительной хроматографии на колонках разделяют смеси фенолов, хлорорганических и некоторых других пестицидов. Например, из смеси стереоизомеров гексахлорциклогексана удается выделить γ-гексахлорциклогексан.

§ 13. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

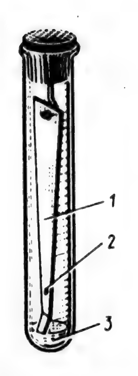


Рис. 74. Камера для хроматографии на бумаге:

1 – полоска фильтровальной бумаги; *2* – капля исследуемого раствора; *3* – растворитель

Для хроматографии на бумаге носителем неподвижного растворителя служит очищенная от примесей фильтровальная бумага. Каплю водного раствора анализируемого вещества (например, смеси катионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и Ni^{2+}) наносят пипеткой на бумажную полоску на расстоянии 1—2 см от ее конца. Подвешивают бумагу в закрывающейся стеклянной камере, иногда в эксикаторе или даже просто в пробирке (рис. 74). При этом конец бумажной полоски с нанесенным анализируемым веществом погружают в растворитель (например, в бутанол или в смесь ацетона с хлороводородной кислотой). Подвижный растворитель, перемещаясь вверх по бумаге, постепенно смачивает ее (восходящая хроматография). Одновременно в том же направлении, но с различными скоростями, передвигаются компоненты смеси.

По прошествии времени, достаточного для разделения ионов, бумагу высушивают и опрыскивают (из пульверизатора) реактивами, образующими с разде-

ляемыми ионами окрашенные соединения. Например, ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} дают окрашенные пятна с гексацианоферратом калия(II) $K_4[Fe(CN)_6]$, ионы Co^{2+} и Ni^{2+} — с рубеановодородной кислотой, ион Mn^{2+} — с раствором нитрата серебра. Таким образом, на бумаге выявляются зоны локализации ионов в виде цветных пятен. Все вместе они составляют хроматограмму ионов на бумаге (рис. 75), позволяющую судить о составе смеси. Зону Ca^{2+} обычно выявляют на хроматограмме действием ализарина, а зоны Sr^{2+} и Ba^{2+} — действием родизоната калия.

Для количественного анализа хроматографирование повторяют в перпендикулярном направлении и получают окрашенные пятна.

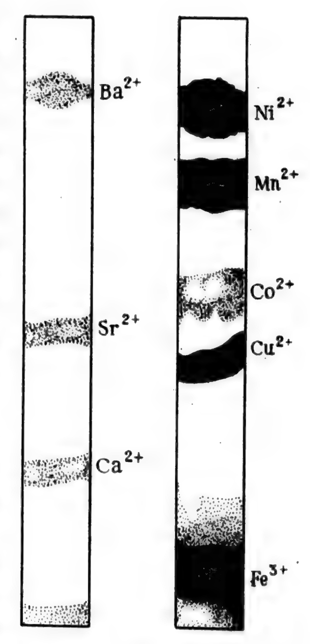


Рис. 75. Хроматограммы неорганических ионов на бумаге

Вместо полосок бумаги можно взять круглые бумажные фильтры и тогда получают так называемые круговые хроматограммы. В этом случае каплю анализируемого раствора наносят микропипеткой в центр фильтра (отмечают положение первоначального пятна), высушивают фильтр, вырезают и отгибают так называемый "фитиль" (длиной 40 мм и шириной 4 мм), который опускают в подвижный растворитель (рис. 76). Камерой для получения круговых хроматограмм служат эксикаторы, или чашки Петри. На фильтре получаются круговые зоны локализации ионов, по ширине которых иногда удается приблизительно судить о количестве ионов, например катиона меди (чувствительность метода 5 мкг меди).

Существуют и другие способы количественного определения веществ на бумажных хроматограммах: визуальное сравнение пятен, измерение площади или интенсивности окраски пятна, вымывание компонента из бумаги.

Рис. 76. Бумага для круговой хроматограммы:

1 – круглый фильтр; *2* – "фитиль", погружаемый в растворитель: А – место нанесения анализируемого раствора

Распределительная хроматография на бумаге в сочетании с применением органических реактивов является микроаналитическим методом, очень полезным для биохи-

мических исследований. Она широко применяется в том случае, когда обычные химические методы малопригодны, например, для разделения близких по свойствам соединений: аминокислот, пептидов, нуклеиновых кислот, углеводов. Хроматографию на бумаге используют для определения следов хлорорганических, фосфорорганических и других пестицидов в пищевых продуктах и в биологическом материале.

§ 14. ХРОМАТОГРАФИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ

Тонкослойная хроматография имеет преимущества перед хроматографией на бумаге: разделение происходит быстрее, слой сорбента устойчивее к агрессивным реактивам, чувствительность определения значительно выше (0,1—0,005 мкг).

На стеклянную пластинку (длиной 15—20 см и шириной 4—20 см) наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию этого слоя помещают пробы индивидуальных веществ или их смесей. Край пластинки ниже стартовой линии погружают в растворитель, который, перемещаясь, разделяет смесь веществ. Отмечают границу подъема растворителя (линию фронта), хроматографируют пластинку в перпендикулярном направлении, сушат и после опрыскивания соответствующим проявителем компоненты смеси проявляются в виде окрашенных пятен.

Рис. 77. Разделение смеси веществ на пластинке с тонким слоем сорбента:

A – линия старта; *B* – центр пятна; *C* – линия фронта; *1*, *2* – индивидуальные вещества; *3* – смесь компонентов

Затем измеряют расстояние от центра пятна до стартовой линии (рис. 77, отрезок *AB*) и от линии фронта растворителя до стартовой точки (отрезок *AC*). Отношение этих отрезков есть величина постоянная, характеризующая положение данного вещества на хроматограмме, ее принято обозначать R_f.

Четкость разделения зависит от правильного выбора сорбента и его активности. В качестве сорбентов используют оксид алюминия, силикагель, гидроксид и сульфат кальция, силикат магния, кизельгур, целлюлозу и иониты.

Чтобы закрепить слой сорбента на стекле, применяют какой-нибудь фиксатор: гипс, крахмал, другие материалы. Обычно

смешивают сорбент, содержащий 5% гипса, с дистиллированной водой в соотношении 1:2. Сорбционную массу тотчас наносят на пластинку.

Иногда используют один растворитель (гексан или хлороформ и т.п.), но чаще системы из двух и более растворителей (гексан — ацетон или метанол — водный аммиак).

Хроматографируемые вещества обнаруживают с помощью люминесценции, обработки парами иода или опрыскивания раствором реактивов.

Тонкослойную хроматографию рекомендуют для обнаружения и полуколичественного определения следов синтетических пестицидов. Например, хлорорганические пестициды разделяют в тонких слоях оксида алюминия или силикагеля, закрепленных гипсом. Пятна пестицидов обнаруживают, опрыскивая пластинки специальными реактивами (чувствительность метода ~ 5 мкг).

Тонкослойная хроматография позволяет, например, обнаружить 30 мкг гексахлорана в 1 л виноградного сока.

§ 15. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод основан на пропускании анализируемой смеси газов или паров летучих веществ через колонку, наполненную твердым пористым инертным носителем (кизельгур, диатомовый кирпич и т.п.), который пропитан нелетучей жидкостью (неподвижной фазой).

При этом разделение компонентов смеси обусловливается различной их растворимостью в неподвижной фазе (вазелиновое масло, триэтиленгликоль, бензилдифенил и т.п.), а не сорбируемостью.

С помощью дозатора анализируемую пробу вводят в колонку, где вся она поглощается на узком участке. Через колонку пропускают непрерывный поток газа-носителя (азот, гелий, водород), не взаимодействующего с неподвижной фазой и компонентами смеси. При пропускании газа-носителя через колонку компоненты смеси вследствие различной растворимости и удерживаемости неподвижной фазой перемещаются на разные расстояния и образуют отдельные зоны. Компоненты вместе с газом-носителем один за другим выходят из колонки (обычно после каждого компонента из колонки выходит немного чистого газа-носителя, разделяющего зоны).

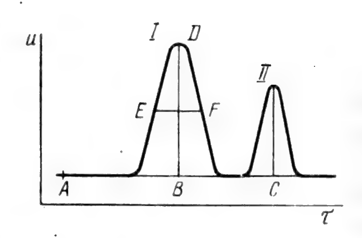


Рис. 78. Хроматографическая кривая:

u – отклонение пера самописца; *τ* – время (объем)

Выходящий из колонки газовый поток поступает в термохимический детектор, регистрирующий физико-химические характеристики компонентов и передающий сигналы на записывающее устройство. На ленте прибора вычерчивается хроматограмма (рис. 78, сплошная линия). До тех пор, пока из колонки выходит чистый газ-носитель, на хроматограмме вычерчивается прямая (нулевая линия), наиболее летучему компоненту разделяемой смеси соответствует пик *I*, второму компоненту — пик *II* и т.д.

Газожидкостный хроматографический анализ выполняют с помощью хроматографов типа "Цвет-101", "Хром-3" (рис. 79) или прибора 306-ЛХМ-8.

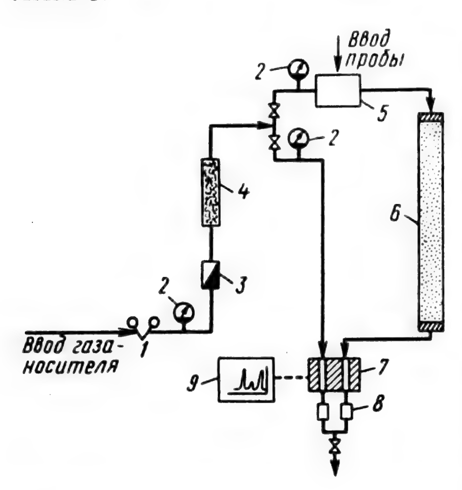


Рис. 79. Принципиальная схема хроматографа:

1 – регулятор давления; *2* – манометр; *3* – ротаметр; *4* – осушительная колонка; *5* – испаритель; *6* – хроматографическая колонка; *7* – детектор; *8* – ловушки для конденсата; *9* – записывающий прибор

Предварительно через хроматограф пропускают стандартные смеси газа-носителя с известными количествами определяемого компонента, измеряют высоту полученных пиков и строят градуировочную кривую в координатах: высота пика — концентрация. Затем, соблюдая те же условия, пропускают через хроматограф анализируемую смесь, измеряют высоту пика и по градуировочной кривой находят содержание определяемого компонента. Иногда вычисляют содержание компонента по площади пика.

Газожидкостную хроматографию используют в промышленности для анализа смесей углеводородов (получаемых при переработке нефти), аминов, жирных кислот, хлорорганических и других пестицидов.

Газожидкостная хроматография отличается высокой чувствительностью и позволяет определять следы некоторых компонентов в сме-

сях. Например, удается определить $3 \cdot 10^{-5}\%$ примесей ацетилена в этилене или $10^{-7}\%$ углеводородов в воздухе.

§ 16. КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Капиллярная жидкостная хроматография (КЖХ) представляет собой вариант газовой хроматографии, повышающий эффективность разделения смесей и позволяющий проводить экспрессный анализ.

В капиллярной хроматографии неподвижную жидкую фазу наносят непосредственно на внутренние стенки хроматографической колонки — капиллярной трубки. Благодаря этому сокращаются объем наносимой пробы и время анализа. Но хроматографирование незначительных количеств вещества возможно только с помощью высокочувствительных детекторов.

Материал капиллярной трубки должен быть прочным, легко вытягиваться в капилляр постоянного сечения, не иметь химической или каталитической активности. У капилляра обязательно должен быть постоянный диаметр на всем протяжении колонки (0,2—0,3 мм). Внутренняя поверхность капилляра должна равномерно смачиваться неподвижной фазой, но не адсорбировать компоненты разделяемой смеси или газ-носитель. Чаще всего капиллярные колонки изготовляют из стекла, нержавеющей стали, некоторых полимеров. Длина капиллярных колонок достигает нескольких десятком метров.

Капиллярную жидкостную хроматографию применяют для хроматографического разделения биологически активных веществ, фармацевтических препаратов и некоторых неорганических соединений. Велика роль капиллярной жидкостной хроматографии в контроле загрязненности окружающей среды.

Теория капиллярной жидкостной хроматографии довольно сложна и требует специального изучения.

§ 17. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

Гели были впервые применены для разделения жидких смесей Поратом и Флодином в 1959 г. В гель-хроматографии подвижной и неподвижной фазами служит одна и та же жидкость, т.е. растворитель. Часть жидкости, протекающая вдоль зерен геля (твердого носителя), выполняет роль подвижной фазы и переносит компоненты смеси вдоль колонки. Но другая часть жидкости проникает в поры зерен геля и играет роль неподвижной фазы.

Разделение смеси веществ происходит вследствие того, что размеры молекул этих веществ различны и зерна геля с порами определенного диаметра пропускают только молекулы, диаметр которых меньше. При пропускании анализируемой смеси более мелкие молекулы проникают в поры и поэтому движутся вдоль зерен геля медленнее, чем крупные молекулы, не проникающие в поры.

Гель-хроматография дает возможность разделять смеси в зависимости от размера и молекулярной массы молекул веществ (ситовый анализ).

Если затем промывать слой геля чистым растворителем, то крупные молекулы движутся по колонке со скоростью этого растворителя, а мелкие молекулы вымываются из пор геля позже. Таким образом, компоненты вымываются из колонки в порядке уменьшения их молекулярной массы (конечно, имеют значение и другие факторы).

Гель-хроматография — сравнительно простой и быстрый метод разделения смесей вещества. Он выполняется не только в колоночном, но и в тонкослойном вариантах.

В гель-хроматографии используют колонки диаметром не меньше 8—10 м (в отличие от капиллярной жидкостной хроматографии).

Главное применение гель-хроматографии — это разделение смесей высокомолекулярных соединений, но она может использоваться и для разделения смесей низкомолекулярных соединений.

§ 18. ОСАДОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси при соприкосновении с реактивами, нанесенными на дисперсный носитель.

Колонки, применяемые в осадочной хроматографии, состоят из инертного носителя и реактива — осадителя. Приготовляют хроматографическую колонку либо механическим растиранием носителя с осадителем, либо пропитыванием носителя раствором осадителя (с последующим высушиванием или без него).

Реактив-осадитель образует с компонентами анализируемой смеси осадки, которые из-за различной растворимости располагаются в определенной последовательности по высоте колонки.

Получение осадочных хроматограмм не вызывает особых затруднений. Например, смешивают оксид алюминия (инертный носитель) с иодидом натрия (осадитель) в соотношении по массе 9:1. Наполняют смесью стеклянную трубку и медленно пропускают через нее раствор, содержащий нитраты ртути(II) и свинца(II). По мере фильтрования

раствора катионы ртути(II) и свинца(II) взаимодействуют с иодидом натрия, образуются малорастворимые иодиды. При этом хуже растворяющийся иодид ртути задерживается в верхней части колонки, а иодид свинца продвигается в ее нижнюю часть. Осадочная хроматограмма имеет следующий вид: в верхней части колонки хорошо заметна оранжево-красная зона HgI_2, а ниже — желтая зона PbI_2 (рис. 80).

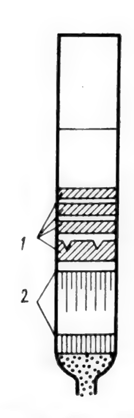


Рис. 80. Осадочная хроматограмма ионов ртути (II) и свинца (II):

1 – зона иодида ртути в виде оранжевых колец; *2* – желтая зона иодида свинца

Осадочную хроматографию используют главным образом для разделения электролитов (ионов); применительно к анализу неэлектролитов метод мало изучен. Однако он имеет свои преимущества перед другими хроматографическими методами. Каждая зона осадочной хроматограммы часто представляет собой осадок только одного компонента, а не их смеси. Границы между зонами на хроматограммах выражены достаточно четко. Иногда зоны осадков бывают разделены зонами чистого носителя, что свидетельствует о полноте разделения компонентов и облегчает их количественное определение. Осадочную хроматографию применяют в аналитической химии для разделения неорганических веществ, выделения некоторых соединений в чистом виде.

§ 19. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ *

Природные воды, почвенные вытяжки, а также вытяжки из растительного материала или смывы с растений содержат некоторые ионы в столь малых концентрациях, что непосредственное количественное определение их химическими методами затруднительно. Поэтому анализ начинают с повышения концентрации определяемого иона путем выпаривания больших количеств раствора. Но это треубет времени и осложняет определение побочными операциями (сжигание органических соединений, удаление мешающих ионов и т.п.). Между тем повышение концентрации определяемого иона достигается быстро и просто при помощи ионообменных смол.

Принцип концентрирования ионов состоит в том, что через ионит сначала пропускают большой объем весьма разбавленного раствора, а затем сорбированные ионы извлекают минимальным объемом регенерирующей жидкости (например, кислоты).

Представляет интерес концентрирование ионитами катионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, микроколичества которых определяют в почве, сельскохозяйственных химикалиях (микроудобрениях, ядохимикатах) и в растительном материале. Концентрируют эти ионы из нейтральных или слабокислых растворов (pH 5—7) с помощью сильнокислотных H-катионитов КУ-2, КУ-23 или КУ-1. При этом достигается увеличение концентрации катионов в десятки и сотни раз.

Ход определения. Возьмите для анализа 1500—2000 мл очень разбавленного раствора соли железа или меди с точно известным титром (~ 0,01 мг/мл).

Пропустите этот раствор через ионообменную колонку, т.е. бюретку, содержащую 5 г H-катионита КУ-2 (или КУ-1), со скоростью приблизительно 10 мл в 1 мин. Скорость фильтрования раствора регулируйте краном бюретки. После этого вытесняйте из колонки сорбированные катионы 4 M хлороводородной кислотой, собирая фильтрат в мерный цилиндр. Когда из колонки выйдет фильтрат, окрашенный ионами Fe^{3+} (или Cu^{2+}), сделайте пробу на полноту вымывания катиона.

Для этого к каплям фильтрата прибавляйте раствор гексацианоферрата(II) калия, который с ионами Fe^{3+} дает голубой, а с ионами Cu^{2+} коричневый осадки. Убедившись в полноте вымывания иона, прекратите пропускать хлороводородную кислоту. Расход ее измерьте по шкале цилиндра.

Определите в полученном фильтрате количество вытесненного из смолы Fe^{3+} (или Cu^{2+}) фотометрически (гл. XXV, § 3), вычислите, во сколько раз увеличилась концентрация иона. Результаты опыта запишите в лабораторный журнал по следующей форме (табл. 25).

Таблица 25. **Катионообменное концентрирование ионов**

Поглощение иона катионитом			Извлечение иона из катионита			Кратность увеличения концентрации катиона
поглощаемый ион	взято катиона, мг	пропущено раствора через колонку, мл	израсходовано 4M HCl на вытеснение, мл	извлечено катиона		
				мг	%	
			Катионит КУ-2			
Cu^{2+}	20,0	2000	20	20,0	100,0	100
			Катионит КУ-1			
Fe^{3+}	25,0	2000	40	24,5	98,0	50

Образцом для определения следов Cu^{2+} может служить также растительный материал, например зерно пшеницы, обработанное медьсодержащим протравителем, или листья растений, опрыснутые бордоской жидкостью. Следы меди смывают с растительного материала водой или 0,01—0,005 М хлороводородной кислотой. Нейтральный или слабокислый раствор фильтруют через катионобменную колонку для поглощения ионов Cu^{2+} и далее поступают, как описано выше.

§ 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА В РАСТВОРЕ

Ионообменное определение концентрации солей основано на пропускании анализируемого раствора через колонку Н-катионита с последующим промыванием водой и титрованием кислого фильтрата раствором щелочи. Оно наиболее целесообразно при определении таких анионов, содержание которых трудно определить другими методами. Например, рекомендовано ионообменное определение нитратов в селитрах (натриевой, калийной, кальциевой и аммонийной).

При пропускании раствора нитрата через колонку Н-катионита ионы металла обмениваются на эквивалентное количество ионов водорода, например

$$RH + NaNO_3 \rightleftharpoons RNa + HNO_3 \quad \text{или} \quad RH + Na^+ \longrightarrow RNa + H^+$$

Иначе говоря, количество азотной кислоты в фильтрате после катионирования строго эквивалентно количеству нитрата. Поэтому, оттитровав раствор щелочью, можно вычислить содержание в нем азотной кислоты, а следовательно, и нитрата того или иного металла. Метод применим для анализа чистых солей.

Ход определения. Получите у преподавателя в мерную колбу вместимостью 100 мл немного раствора нитрата натрия, калия, аммония или кальция. Доведите объем раствора в колбе водой до метки, хорошо перемешайте.

Возьмите пипеткой 20 мл раствора и пропустите через колонку Н-катионита (КУ-2, КУ-1 или КУ-23); высота слоя смолы 10 см, внутренний диаметр колонки 1 см. С помощью крана поддерживайте скорость фильтрования раствора около 2 мл в 1 мин. Вытекающий из колонки фильтрат собирайте в коническую колбу для титрования. Затем три раза промойте колонку порциями воды по 10 мл, присоединяя промывные воды к основному фильтрату.

Азотнокислый раствор, полученный после пропускания нитрата

через катионит, титруйте 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого (или метилового красного). Массу (мг) нитрата ($NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$ или NH_4NO_3) в 100 мл исходного раствора вычислите по формуле

$$m = cЭV5,$$

где c — нормальная концентрация раствора гидроксида натрия; $Э$ — молярные массы эквивалентов нитратов; V — объем раствора NaOH, израсходованный на титрование фильтрата после катионирования $^1/_5$ части исходного раствора нитрата; 5 — коэффициент для пересчета на весь объем исходного раствора.

Повторите определение 2—3 раза и вычислите среднее содержание нитрата в 100 мл раствора.

После каждого употребления колонку нужно регенерировать, т.е. снова перевести катионит в Н-форму. Для этого пропустите через него 40 мл 4 М хлороводородной кислоты и промойте водой до нейтральной реакции.

§ 21. ОТДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) ОТ ЖЕЛЕЗА(III) С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТА

Разделение катионов основано на различной сорбируемости их тем или иным катионитом. Коэффициент распределения иона Fe^{3+} между Н-катионитом КУ-1 и 0,5 М раствором HCl равен 59,19, а иона Cu^{2+} при тех же условиях — только 3,27. Тогда

$$D = 59{,}19/3{,}27 = 18{,}09.$$

Следовательно, катион Fe^{3+} сорбируется Н-катионитом КУ-1 (из 0,5 М раствора HCl) в 18 раз лучше, чем катион Cu^{2+}. На этом и основано катионообменное разделение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+}, применяющееся, например, при определении меди в почве.

Ход определения. Для разделения используйте колонку Н-катионита КУ-1 с высотой слоя смолы 10 см и диаметром 1 см.

Промойте колонку 20 мл 0,5 М раствора HCl и внестие 5 мл выданного для анализа раствора (обязательно 0,5 М по HCl), содержащего Fe^{3+} и Cu^{2+} в тех или иных количествах. Откройте кран колонки и пропускайте через нее 0,5 М HCl со скоростью 1 мл в минуту до полного извлечения плохо сорбирующейся меди (проба с аммиаком). Собирайте фильтрат в колбу для последующего количественного определения меди.

Затем элюируйте ионы Fe^{3+} из колонки 4 М HCl. Для проверки полноты вымывания Fe^{3+} берите капли фильтрата и действуйте раствором гексацианоферрата(II) калия $K_4[FeCN)_6]$. Фильтрат, содержащий Fe^{3+}, соберите в отдельную колбу.

В первом из полученных фильтратов определите фотометрически содержание Cu^{2+}, а во втором — содержание Fe^{3+} (гл. XXV, § 4).

Для отделения меди от железа можно воспользоваться также H-катионитом КУ-2.

§ 22. ОТДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ(II) ОТ ЖЕЛЕЗА (III) С ПОМОЩЬЮ АНИОНИТА*

Некоторые катионы, например Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и др., образуют в растворах HCl хлоридные анионные комплексы $[FeCl_4]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$, $[ZnCl_3]^-$, поглощаемые анионообменными смолами. Другие катионы (Ni^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) хлоридных анионных комплексов не дают и анионитами не сорбируются. Эти различия используют для разделения металлов с помощью анионитов в растворах HCl. Хорошо удается отделение никеля от железа или кобальта.

В достаточно концентрированной (8—12 М) HCl железо находится в виде отрицательно заряженного комплекса $[FeCl_4]^-$, а никель — в виде катиона Ni^{2+}. Поэтому при пропускании раствора, содержащего смесь этих металлов, через анионит в Cl-форме катионы Ni^{2+} проходят в фильтрат, не задерживаясь, а хлоридные комплексы железа сорбируются смолой:

$$RCl + [FeCl_4]^- \rightleftharpoons R[FeCl_4] + Cl^-$$

Таким образом удается отделить железо от никеля.

При последующем промывании колонки разбавленной HCl или водой хлоридные комплексы железа разрушаются:

$$[FeCl_4]^- + 4H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4]^{3+} + 4Cl^-$$

Образующиеся катионы $[Fe(H_2O)_4]^{3+}$ не удерживаются анионитом, вымываются в элюат, определяются в нем количественно. Разделение используется при анализе почвы на содержание микрокомпонентов.

Ход определения. Заполните колонку воздушно-сухим анионитом АВ-17 или АВ-16 в Cl-форме (диаметр зерен 0,5—1 мм, высота слоя смолы 10—12 см). Промойте колонку под тягой 30 мл 8 М HCl (х.ч) и внесите в нее 5 мл анализируемого раствора (обязательно также 8 М по HCl), содержащего железо и никель в тех или иных количествах.

После этого откройте кран и промывайте колонку 8М HCl для извлечения никеля, не образующего хлоридных анионных комплексов и не сорбируемого анионитом. Скорость промывания колонки 20—30 капель в 1 мин. Фильтрат собирайте в колбу или в мерный цилиндр для последующего количественного определения никеля. Сделайте пробу на полноту вымывания никеля с диметилглиоксимом.

Железо элюируйте из колонки 0,1 М HCl (или водой), собирая фильтрат в другую колбу. К отдельным каплям фильтрата прибавляйте NH_4SCN для проверки полноты вымывания железа.

Содержание железа в фильтрате определите фотометрически (гл. XXV, § 4). Никель определяйте также фотометрически в виде диметилглиоксимата. Определение хорошо удается, если колориметрируемый раствор содержит приблизительно 0,1—1 мг Ni^{2+} в 100 мл.

В мерную колбу вместимостью 100 мл с 20 мл бидистиллята перенесите микропипеткой 1 мл фильтрата, содержащего Ni^{2+}, перемешайте и прилейте 5 капель свежеприготовленной бромной воды. Добавляйте по каплям концентрированный аммиак до обесцвечивания бурой окраски брома, а затем прибавьте 3 капли избытка. Наконец, прилейте 0,5 мл спиртового раствора с массовой долей диметилглиоксима 1%, хорошо перемешайте и доведите водой до метки.

Возьмите 1 мл стандартного раствора Ni^{2+} и подготовьте его для колориметрирования точно так же, как испытуемый. Исходный стандартный раствор, содержащий 0,1 мл Ni^{2+} в 1 мл, готовят растворением в 8 М HCl невыветрившихся кристаллов хлорида никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Содержание Ni^{2+} в растворах определяют с помощью фотоэлектрического колориметра, пользуясь градуировочным графиком (гл. XXV, § 2).

Для отделения никеля от железа пригодны также аниониты АН-2Ф и ЭДЭ-10П в Cl-форме.

§ 23. ОТДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА(II) ОТ ЖЕЛЕЗА(III) С ПОМОЩЬЮ АНИОНИТА

В концентрированной (8—12 М) HCl железо и кобальт образуют хлоридные комплексные анионы $[FeCl_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$, которые совместно сорбируются анионитами:

$$2RCl + [CoCl_4]^{2-} \rightleftharpoons R_2[CoCl_4] + 2Cl^-; \quad RCl + [FeCl_4]^- \rightleftharpoons R[FeCl_4] + Cl^-$$

Однако устойчивость этих ацидокомплексов неодинакова. Комплекс кобальта $[CoCl_4]^{2-}$ менее прочен и разрушается при меньшем пониже-

нии концентрации хлорид-ионов в растворе. В растворах HCl с концентрацией ниже 6 М хлоридокомплексы кобальта начинают разрушаться:

$$[CoCl_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$$

а катионы $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ не удерживаются анионитом. В 4 М HCl ионы $[CoCl_4]^{2-}$ уже практически отсутствуют. Однако более прочные анионные хлоридокомплексы железа $[FeCl_4]^-$ в этих условиях еще не разрушаются и прочно удерживаются анионообменной смолой. Они распадаются только при концентрации кислоты ниже 0,5 н. На этом и основано отделение кобальта от железа с помощью анионитов.

Ход определения. Поместите в колонку 10 г воздушно-сухого анионита АВ-17 в Cl-форме (диаметр зерен 0,5—1 мм, высота слоя смолы 10—12 см). Промойте колонку под тягой 30 мл 8 М HCl (х.ч.), внесите в нее 5 мл анализируемого раствора (также 8 М по HCl), содержащего железо и кобальт.

Приоткройте кран, чтобы раствор впитался анионитом. После этого промойте колонку 4 М HCl, в которой отрицательно заряженные хлоридокомплексы кобальта разрушаются. Скорость промывания колонки 20—25 капель в 1 мин. Фильтрат собирайте в колбу для дальнейшего определения кобальта. Проверьте полноту вымывания кобальта реакцией с NH_4SCN.

Элюируйте железо из колонки 0,1 М HCl (или водой), собирая фильтрат в другую колбу. Элюирование железа прекратите, когда капли фильтрата перестанут давать розовую окраску с NH_4SCN.

Содержание железа в фильтрате определите фотометрически (см. гл. XXV, § 3).

Кобальт определяйте также фотометрически в виде синего роданидного комплекса $[Co(SCN)_4]^{2-}$. Для этого в одну из кювет колориметра отмерьте пипеткой 5 мл исследуемого фильтрата, а в другую — равный объем стандартного раствора Co^{2+}. Добавьте в кюветы по 0,5 г NH_4SCN (или KSCN), дайте ему раствориться, прилейте по 5 мл чистого ацетона и фотометрируйте.

Зная общий объем фильтрата, вычислите массу кобальта.

Стандартный раствор Co^{2+} приготовляют, растворяя 0,4769 г свежеперекристаллизованного сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 4 М HCl и доводя объем раствора этой же кислотой до 1 л; 1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг кобальта.

§ 24. РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) И МЕДИ(II) С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ*

Хроматография на бумаге — разновидность метода распределительной хроматографии (§ 13). Носителем для неподвижного растворителя служит при этом фильтровальная бумага, а не колонка с сорбентом. Разделение смесей веществ или ионов с помощью хроматографии на бумаге основано на различной скорости движения компонентов, которую характеризуют *коэффициентом движения* R_f. Коэффициенты движения ионов вычисляют по формуле

$$R_f = v/v' = h/h', \tag{11}$$

где v — скорость движения зоны иона по бумаге; v' — скорость движения фронта подвижного растворителя; h — расстояние, пройденное зоной иона по бумаге; h' — расстояние, пройденное растворителем. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.

Коэффициент движения каждого катиона — постоянная величина, не зависящая от концентрации анализируемого раствора, температуры, присутствия других катионов и природы аниона, с которым связан изучаемый катион. Однако величина R_f зависит от состава и свойств используемого подвижного растворителя, а также от сорта хроматографической бумаги. Чем больше величина R_f, тем быстрее и дальше продвигается катион по бумаге и тем лучше отделяется он от другого катиона с низким коэффициентом движения.

У катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} коэффициенты движения значительно отличаются по величине. Поэтому удается четкое разделение их на бумаге. Особенно просто и удобно разделение ионов с помощью круговых хроматограмм. Хроматографическими камерами при этом служат эксикаторы.

Ход определения. Возьмите круглый обеззоленный фильтр "синяя лента" диаметром 12,5 см. Простым карандашом начертите на нем "фитиль" длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис. 76).

На центр фильтра нанесите микропипеткой 0,05 мл раствора, содержащего катионы Fe^{3+} и Cu^{2+} (в количестве 20—50 мкг каждого). Раствор не выливайте на фильтр, а постепенно выпускайте его из пипетки, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся первоначальное пятно осторожно обведите простым карандашом, т.е. фиксируйте его положение на бумаге. Дайте фильтру высохнуть и вырежьте бритвой "фитиль".

Затем откройте эксикатор (т.е. хроматографическую камеру), пос-

тавьте в него кристаллизатор и тигель с 10 мл растворителя. Положите фильтр сверху на кристаллизатор, следя при этом, чтобы "фитиль" был погружен в растворитель. В качестве растворителя используйте смесь с массовыми долями этанола 90% и 5 М HCl 10% (по объему); кислоту добавляют к органическому растворителю, чтобы предотвратить адсорбцию ионов бумагой.

Закройте эксикатор крышкой и оставьте на 3—4 ч для размывания первичной хроматограммы растворителем. После этого достаньте фильтр из эксикатора, отметьте карандашом границы фронта растворителя и дайте растворителю испариться.

Для проявления зон локализации ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} опрысните фильтр раствором с массовой долей $K_4[Fe(CN)_6]$ 10% из стеклянного пульверизатора (**металлический непригоден!**). В результате на хроматограмме проявляется синяя кольцевая зона $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ и коричневая кольцевая зона $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

По ширине зоны локализации катиона иногда удается судить о концентрации его в исследуемом растворе.

Вычислите по формуле (11) коэффициенты движения R_f для катионов Fe^{3+} и Cu^{2+}. Началом пути обоих катионов считайте наружную границу первоначального пятна (отмеченную карандашом), а концом пути — наружные границы образовавшихся после проявления кольцевых зон ионов. Расстояние, пройденное фронтом растворителя, считайте от центра хроматограммы, т.е. от центра фильтра.

§ 25. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ (БЕЗ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ)

Наиболее разработаны методы разделения смесей аминокислот с помощью распределительной хроматографии на бумаге.

Цель настоящей лабораторной работы: познакомиться с методикой разделения на бумаге смеси простейших аминокислот — α-аланина и аспарагиновой кислоты (без количественного определения этих компонентов).

При этом в качестве растворителя используют смесь из 4 объемов *н*-бутилового спирта, 1 объема уксусной кислоты и 5 объемов воды (смесь тщательно взбалтывают и после расслоения берут верхний слой).

Проявителем служит раствор с массовой долей нингидрина 0,25% в водонасыщенном *н*-бутиловом спирте. Нингидрин дает с аминокислотами оранжево-коричневое окрашивание бумаги.

Разделению смеси аминокислот мешают следы металлов в бумаге для хроматографии, которые вымывают раствором 8-оксихинолина (или комплексона III). Берут бумагу для хроматографии № 1 или № 2, вырезают круглые листки диаметром 10—12 см и обрабатывают раствором 8-оксихинолина с массовой долей 0,1%, приготовленным на смеси из 4 объемов *н*-бутилового спирта, 1 объема ледяной уксусной кислоты и 1 объема воды.

Сначала бумагу погружают на 1—2 мин в раствор 8-оксихинолина, затем подсушивают, помещают в хроматографическую камеру и пропускают растворитель до полного обесцвечивания темноокрашенных соединений 8-оксихинолина с катионами металлов. Наконец, бумагу многократно промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе.

Вся эта подготовка, занимающая 36—40 ч, выполняется заблаговременно.

Наиболее доступно для учащихся разделение смеси α-аланина и аспарагиновой кислоты с помощью круговой хроматограммы. Методику разделения смеси см. § 24.

Ход определения. Берут круглый лист специально подготовленной хроматографической бумаги диаметром 10—12 см. Вычерчивают на нем простым карандашом "фитиль" длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис. 76).

На центр круга бумаги наносят микропипеткой одну каплю полученного у преподавателя раствора, содержащего смесь α-аланина и аспарагиновой кислоты (по 20—25 мкг каждого компонента). Получившееся первоначальное пятно осторожно обводят простым карандашом, чтобы зафиксировать его положение на бумаге. Затем дают бумаге высохнуть и вырезают бритвой "фитиль".

Открывают эксикатор, который служит хроматографической камерой, помещают в него кристаллизатор, а внутрь последнего ставят тигель с 10 мл растворителя. Кладут круг бумаги сверху на кристаллизатор так, чтобы "фитиль" был погружен в растворитель.

После этого плотно закрывают эксикатор крышкой и, записав время, оставляют на 2—3 ч для размывания первичной хроматограммы растворителем; следят, чтобы растворитель не дошел до самого края бумаги. Затем достают бумагу из эксикатора, отмечают карандашом границы фронта растворителя, дают растворителю испариться, а бумаге высохнуть.

Для выявления зон локализации аспарагиновой кислоты и α-аланина опрыскивают бумагу проявителем из пульверизатора. Из появляющихся двух кольцевых окрашенных зон локализации первая принадлежит аспарагиновой кислоте, а вторая — α-аланину.

По уравнению (11) вычисляют коэффициенты движения R_f обеих

аминокислот, считая началом их пути наружную границу первоначального пятна (отмеченную карандашом), а концом пути — наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя (в мм), отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

ГЛАВА XXXIII

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА РАДИОМЕТРИИ

Радиометрические определения обычно выполняют в специально оборудованных лабораториях, соблюдая особые правила техники безопасности. Исключение составляют некоторые определения, основанные на измерении радиоактивности изотопов, широко распространенных в природе. Например, все природные соединения калия содержат три изотопа, из которых ^{40}K является радиоактивным; период полураспада его составляет $1{,}2 \cdot 10^9$ лет, а энергия β-излучения — около 1,4 мэВ.

В природном калии изотопа ^{40}K около 0,012% от общей массы элемента. Поэтому соли калия имеют хотя и небольшую, но измеримую радиоактивность. На этом основано радиометрическое определение калия в природных калийных солях и в сложных калийных удобрениях, а также определение примесей калия в других веществах.

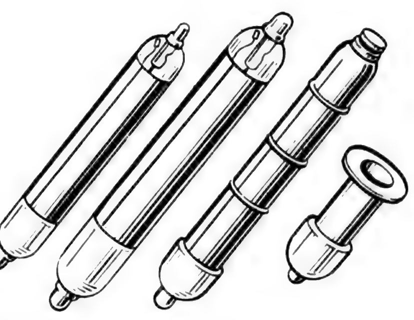


Рис. 81. Газовые счетчики для регистрации β- и γ-излучений

При этом *активность* (т.е. количество импульсов, посылаемых анализируемым препаратом в единицу времени) приблизительно пропорциональна концентрации калия в веществе.

Калий определяют радиометрически с помощью установки типа Б-2, пользуясь *газовыми счетчиками.*

Газовые счетчики разнообразны по конструкции, но обычно счет-

чик представляет собой стеклянный баллон, внутри которого находятся металлический цилиндр (катод) и проволока, натянутая по оси цилиндра (анод). Внутренняя полость счетчика заполнена каким-нибудь газом (азотом, гелием, аргоном, неоном или их смесями). Внешний вид газовых счетчиков, обычно применяемых для регистрации β- и γ-излучений, показан на рис. 81, а положение счетчика в защитном свинцовом домике — на рис. 82.

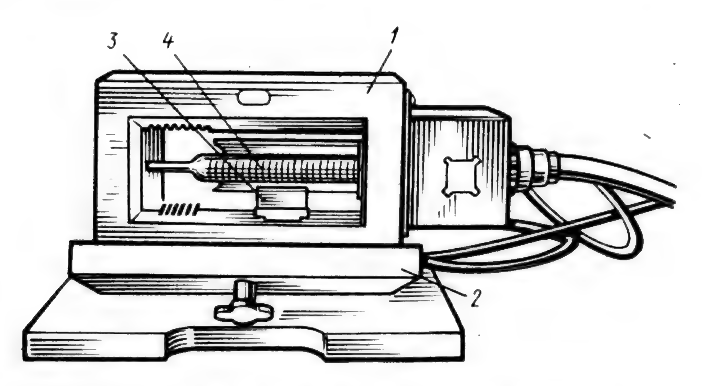


Рис. 82. Свинцовый защитный домик с газовым счетчиком:

1 – корпус; *2* – дверца; *3* – держатель для анализируемых образцов; *4* – газовый счетчик

Для счета "жестких" β-частиц используют так называемые *цилиндрические газовые счетчики*, стенки которых изготовлены из тонкой (0,1—0,15 мм) алюминиевой фольги. Поэтому β-частицы с энергией больше 0,3—0,4 мэВ свободно проходят через такую стенку и попадают в чувствительный объем счетчика. Схема цилиндрического счетчика показана на рис. 83.

Однако эти счетчики непригодны для регистрации частиц с энергией меньше 0,2 мэВ, полностью задерживаемых алюминиевой фольгой. Поэтому "мягкое" β-излучение регистрируют с помощью особых *торцовых счетчиков*. Они называются так потому, что снабжены тонким слюдяным окошком, помещенным с торца. Через слюдяное окошко β-частицы легко проникают внутрь счетчика.

На рис. 84 показана одна из счетных установок типа Б. Принципиальная схема счетной установки изображена на рис. 85.

Счетная установка типа Б состоит из входного блока (обычно жестко прикрепленного к свинцовой защите), высоковольтного выпрямителя (на 25 000 В) для питания газового счетчика, пересчетного прибора и электромеханического счетчика.

Входной усилительный блок служит для передачи импульсов от главного счетчика к пересчетному прибору, соединенному с ним гибким кабелем.

Пересчетный прибор установки типа Б учитывает подаваемые на его вход импульсы с тем или иным коэффициентом пересчета: 1:1, 1:4, 1:16 или 1:64 (по выбору работающего). Кроме того, он передает импульсы на электромеханический счетчик.

Широко распространен радиометр Б-2, состоящий из входного блока типа БГС-2 (с держателем счетчиков) и блока типа ВСП. Последний включает высоковольтный выпрямитель для питания газовых счетчиков, пересчетное устройство и электромеханические счетчики с объединенной лицевой панелью (рис. 86).

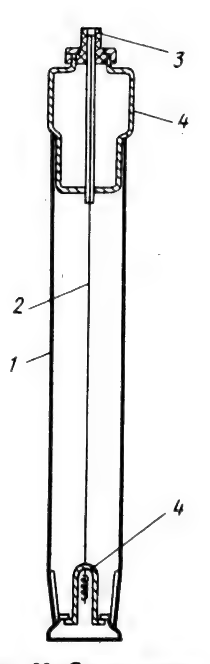


Рис. 83. Схема цилиндрического β-счетчика:

1 – алюминиевый корпус счетчика (катод); *2* – вольфрамовая нить (анод); *3* – вывод нити (колпачок); *4* – стеклянные изоляторы

Подготовка радиометра Б-2 к работе состоит в следующем. Положение колодки силового трансформатора (на задней стенке кожуха) приводят в соответствие с напряжением сети переменного тока. Проверяют исправность заземления на задней панели прибора. Корпус прибора обязательно должен иметь надежное заземление. Ручку регулятора высокого напряжения выводят в крайнее левое положение, а тумблер сети — в положение "Выключение".

Затем с помощью гибких кабелей подключают блок БГС-2 к блоку ВСП, вставляют газовый счетчик в держатель блока БГС-2 (соблюдая полярность), подключают установку к сети и включают тумблер сети. При этом загорается зеленая сигнальная лампочка на левом отсеке лицевой панели блока ВСП. Дают прибору прогреться в течение нескольких минут.

Затем устанавливают необходимое для работы напряжение, включают тумблер пуска электромеханических счетчиков, ставят на нулевое деление шкалы стрелки обоих электромеханических счетчиков, выбирают нужный коэффициент пересчета импульсов, при этом тумблер "Пуск" должен быть выключен, и затем нажимают кнопку "Сброс".

Наконец, включают тумблер "Пуск" пересчетного устройства и одновременно пускают секундомер (или включают реле времени). Электромеханический счетчик начинает регистрировать импульсы

анализируемого препарата, помещенного в свинцовый домик и воздействующего β-частицами на счетную трубку.

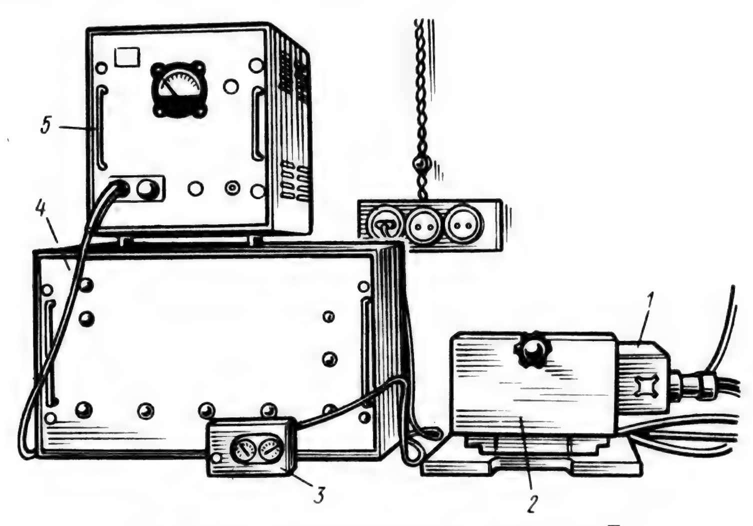


Рис. 84. Внешний вид счетной установки типа Б:

1 – входной блок; *2* – экранирующий свинцовый домик с газовым счетчиком внутри; *3* – электромеханический счетчик; *4* – пересчетный прибор; *5* – высоковольтный выпрямитель

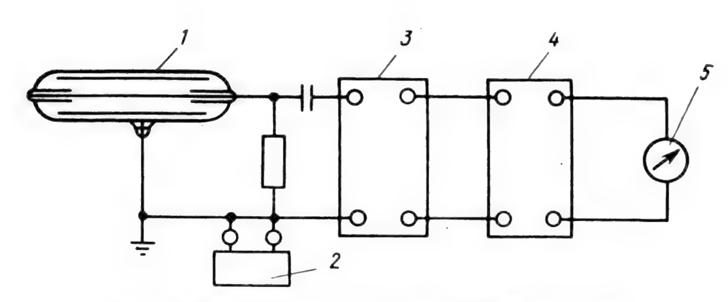


Рис. 85. Принципиальная схема счетной установки:

1 – газовый счетчик; *2* – высоковольтный выпрямитель для питания газового счетчика; *3* – усилитель импульсов; *4* – пересчетное устройство; *5* – электромеханический счетчик

Через 10 мин счет импульсов прекращают и записывают их количество. Оно равно показанию электромеханических счетчиков, умноженному на коэффициент пересчета, плюс сумма чисел обозначенных у горящих неоновых лампочек.

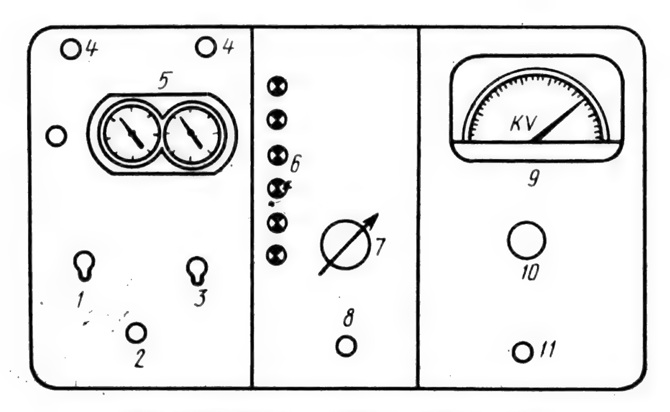


Рис. 86. Передняя панель радиометра Б-2:

1 – тумблер "Сеть", включающий питание блока; *2* – сигнальная лампочка, показывающая включенное состояние блока; *3* – тумблер пуска пересчетного устройства; *4* – ручки для установки нулевого положения электромеханических счетчиков; *5* – электромеханический счетчик; *6* – неоновые лампы, отмечающие импульсы; *7* – переключатель коэффициента пересчета; *8* – кнопка "Сброс" для гашения неоновых ламп после работы; *9* – вольтметр для измерения напряжения, подаваемого на счетчик (градуирован в киловаттах); *10* – регулятор напряжения, подаваемого на счетчик; *11* – кнопка замыкания высокого напряжения (для снятия напряжения со счетчика)

Пример. Показания электромеханических счетчиков 234, коэффициент пересчета импульсов 64, горят неоновые лампочки 16, 8, 4 и 2.

Общее число зарегистрированных импульсов равно

$$234 \cdot 64 + 16 + 8 + 4 + 2 = 15\,006.$$

Прежде чем приступить к новому измерению числа импульсов, нажимают кнопку "Сброс" и устанавливают стрелки электромеханических счетчиков на нуль шкалы. Только после этого одновременно включают тумблер "Пуск" и секундомер.

Перед радиометрическим определением проверяют правильность счета импульсов радиометром. Для этого на пересчетное устройство подают переменный ток с частотой 50 Гц (переключатель ставят в положение "Проверка"). При этом положительные части синусоиды напряжения действуют на установку как импульсы излучения, идущие от газового счетчика. Таким образом, на пересчетное устройство подается 50 импульсов в секунду. Соответственно электромеханические счетчики должны регистрировать 3000 отсчетов в минуту; отклонения в 1—2 импульса вполне допустимы.

При проведении научных исследований находят, кроме того, среднюю квадратичную ошибку, характеризующую точность измерения.

По окончании работы выключают тумблер сети и в течение 10—15 с нажимают кнопку "Замыкание высокого напряжения" для снятия высокого напряжения на выходе выпрямителя, которое сохраняется некоторое время даже после выключения прибора из сети, так как конденсаторы фильтра высоковольтного выпрямителя разряжаются медленно.

При работе на радиометре Б-2 нигде не должно быть открытых концов высоковольтной цепи, так как это опасно для жизни. Какие-либо переключения высоковольтного кабеля в процессе работы не допускаются. Ремонт или смена ламп допускаются только после выключения радиометра из сети и разрядки конденсатора высоковольтного выпрямителя.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ХЛОРИДЕ НАТРИЯ *

Изотоп ^{40}K излучает β-лучи с энергией 1,5 мэВ, а также позитроны, рентгеновские лучи и γ-лучи. Приблизительно 75% активности изотопа обусловлено β-частицами; остальные 25% приходятся главным образом на γ-излучение. Относительная ошибка радиометрического определения калия не более 10%.

Определение выполняют с помощью алюминиевых счетчиков АС-1 или АС-2, хорошо проницаемых для β- и γ-частиц и имеющих достаточную поверхность.

Поскольку содержание ^{40}K в хлориде калия невелико, для измерения активности приходится брать значительные количества вещества. По этой же причине для определения берут сухие смеси солей, а не растворы. Радиометрическое определение калия в разбавленных растворах возможно только при соединении нескольких счетчиков в один комплект.

Перед каждым определением активности анализируемого (или стандартного) образца измеряют естественный фон излучения, под которым понимают число импульсов, поступающих с газового счетчика на установку в отсутствие радиоактивного препарата. Фон излучения измеряют пользуясь химически чистым хлоридом натрия. Число импульсов фона вычитают из активности анализируемого (или стандартного) образца.

Работа выполняется только под руководством и наблюдением преподавателя!

Ход определения. Для построения градуировочного графика возьмите сухие смеси хлоридов калия и натрия с известным содержанием KCl. Обычно они содержат 6; 12,5; 25; 37,5; 50; 75 и 100% хлорида калия. Навеску в 50 г той или иной смеси поместите между стенками цилиндрического контейнера, изготовляемого из тонкого органического стекла (или из полиэтилена). Внутрь контейнера, заполненного анализируемой смесью, вставьте счетную трубку АС-2 или АС-2 (рис. 87). Поместите все это в защитный свинцовый домик, присоединив газовый счетчик к блоку БГС-2. После этого выключите радиометр и измеряйте число импульсов, как описано выше.

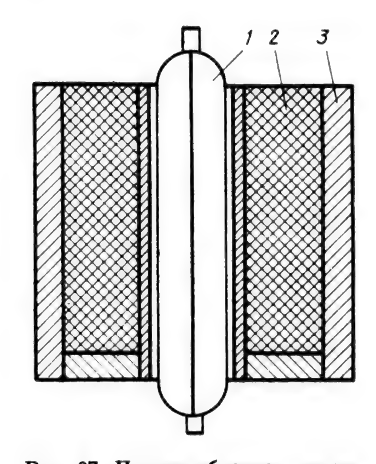


Рис. 87. Приспособление для радиометрического определения хлорида калия в хлориде натрия:

1 – счетчик АС-1 (или АС-2); *2* – анализируемая смесь; *3* – стенки контейнера

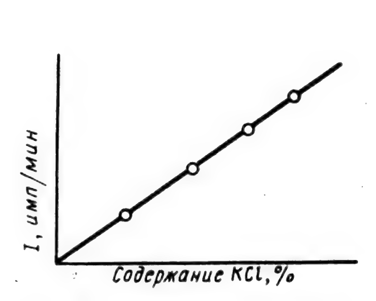


Рис. 88. Градуировочный график радиометрического определения примесей хлорида калия в хлориде натрия

Измерив активность смесей с различным содержанием хлорида калия, постройте градуировочный график. На горизонтальной оси его откладывайте содержание хлорида калия в массовых долях (%), а на вертикальной — активность препарата *I*, т.е. число импульсов в минуту, как на рис. 88.

Затем возьмите для анализа образец хлорида натрия с примесью хлорида калия и измерьте активность неизвестной (по количественному составу) смеси на радиометре. Пользуясь градуировочным графиком, определите содержание примесей хлорида калия в хлориде натрия, выраженное в массовых долях (%).

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Гравиметрическое определение калия в сложных удобрениях длительно и громоздко. Целесообразно применение в этих целях радиометрического метода. Например, радиометрически определяют содержание калия в нитрофоске, представляющей собой сложное азотно-фосфорно-калийное удобрение.

Определение основано на сравнении активности образца нитрофоски с активностью чистого хлорида калия, играющего роль стандарта. Этих измерений достаточно для вычисления содержания калия в удобрении. Построения градуировочного графика не требуется (в отличие от определения примесей хлорида калия в хлориде натрия).

Содержание калия в нитрофоске определяют на радиометре Б-2, пользуясь газовыми счетчиками АС-2 или СТС-6; счетчик помещают в кювету прямоугольной формы.

Государственными стандартами и техническими условиями предусмотрено выражать содержание калия в пересчете на K_2O. Такой пересчет делают и при радиометрическом определении калия в удобрениях. Иногда содержание калия пересчитывают также на абсолютно сухое удобрение.

Ход определения. Включите радиометр Б-2, дайте ему прогреться несколько минут, установите необходимое рабочее напряжение по указанию преподавателя.

Сначала измерьте фон излучения, т.е. число импульсов за 10 мин в отсутствие радиоактивного вещества. При этом в экранирующий свинцовый домик со счетчиком поместите пустую кювету.

Затем насыпьте в кювету химически чистого хлорида калия, высушенного при 105°С. Измерьте число импульсов, посылаемых хлоридом калия также за 10 мин.

Наконец, ту же кювету заполните анализируемой нитрофоской, поместите в свинцовый домик со счетчиком и определите активность (за 10 мин).

Массовую долю (%) K_2O в нитрофоске вычислите по формуле

$$\omega(K_2O),\% = [(A_{пр} - A_ф)/(A_{KCl} - A_ф)]52{,}4 \cdot 1{,}2,$$

где $A_{пр}$ — число импульсов, посылаемых пробой нитрофоски за 10 мин; A_{KCl} — число импульсов, посылаемых хлоридом калия за 10 мин; $A_ф$ — число импульсов фона за 10 мин; 52,4 — содержание калия в хлориде калия (%); 1,2 — коэффициент пересчета калия на K_2O.

Допустим, что в результате радиометрических измерений активности получены следующие данные: $A_ф$ = 544 имп/10 мин; $A_{пр}$ = 3562 имп/10 мин; A_{KCl} = 14214 имп/10 мин. Тогда

$$\omega(K_2O),\% = [(3562 - 544)/(14214 - 544)]52,4 \cdot 1,2 = 13,87.$$

По стандарту разные сорта нитрофоски могут содержать от 11 до 14 массовых долей K_2O (%).

Если определялась влажность удобрения, то можно пересчитать содержание K_2O на абсолютно сухое вещество.

Например, влажность нитрофоски оказалась равной 8,2%. Тогда содержание K_2O на абсолютно сухое удобрение будет равно

$$\omega(K_2O),\% = \frac{13,87}{100 - 8,2} 100 = 15,10\%.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Приготовление реактивов для качественного анализа

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
Растворы кислот		
Азотная кислота, 6 н.	HNO_3	385 мл конц. HNO_3 (пл.1,42 г/см^3) разбавляют водой до 1 л
Винная кислота, 2 н.	$H_2C_4H_4O_6$	150 г кислоты растворяют в воде и доводят объем до 1 л
Серная кислота, 2 н.	H_2SO_4	К 945 мл воды медленно (при перемешивании) прибавляют 55 мл концентрированной H_2SO_4 (пл.1,84 г/см^3)
Хлороводородная кислота, 2 н.	HCl	Смешивают 167 мл концентрированной HCl (пл.1,19 г/см^3) с 836 мл воды
Уксусная кислота, 1 н.	CH_3COOH	Смешивают 116 мл концентрированной уксусной кислоты с 884 мл воды
Растворы щелочей		
Гидроксид аммония, 2 н.	NH_4OH	Смешивают 133 мл концентрированного аммиака (пл.0,9 г/см^3) с 687 мл воды
Гидроксид бария, 0,4 н.	$Ba(OH)_2$	Насыщенный водный раствор содержит 72 г $Ba(OH)_2$ в 1 л
Гидроксид калия, 2 н.	KOH	112 г KOH растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Гидроксид натрия, 2 н.	$NaOH$	80 г $NaOH$ растворяют в воде и разбавляют до 1 л
Гидроксид кальция, 0,05 н.	$Ca(OH)_2$	Насыщенный водный раствор содержит 1,3 г CaO в 1 л

II. Приготовление растворов индикаторов

Индикатор	Область перехода (интервал pH)	Окраска		Способ приготовления
		кислотной формы	щелочной формы	
Метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1%	3,1–4,4	Розовая	Оранжево-желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды
Метиловый красный, раствор с массовой долей 0,1%	4,4–6,2	Красная	Желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола
Лакмус (азолитмин), раствор с массовой долей 0,5%	5,0–8,0	»	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл воды
Фенолфталеин, раствор с массовой долей 0,1%	8,0–10,0	Бесцветная	Красная	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола
Феноловый красный, раствор с массовой долей 0,1%	6,8–8,0	Желтая	»	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола с массовой долей C_2H_5OH 25%
Тимолфталеин, раствор с массовой долей 0,5%	9,3–10,5	Бесцветная	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл этанола
Универсальный индикатор (по Кольтгофу) *	2,0–10,0	-	-	Смешивают этанольные растворы индикаторов с массовой долей 0,1% в следующих объемах: диметиламинобензола 15 мл; бромтимолового синего 20 мл; метилового красного 5 мл; фенолфталеина 20 мл; тимолфталеина 20 мл

Индикатор	Область перехода (интервал pH)	Окраска		Способ приготовления
		кислотной формы	щелочной формы	
Крахмальный клейстер	-	-	-	2 г растворимого крахмала смешивают с 5 мл воды, образующуюся кашицу вливают в 0,5 л кипящей воды, кипятят 2–3 мин; по охлаждении прибавляют 5 капель толуола

* Универсальный индикатор имеет окраску красно-розовую при pH 2, красно-оранжевую при pH 3, оранжевую при pH 4, желто-оранжевую при pH 5, лимонно-желтую при pH 6, желто-зеленую при pH 7, зеленую при pH 8, сине-зеленую при pH 9, фиолетовую при pH 10 (и выше).

III. Приготовление важнейших буферных смесей

Буферная смесь	Состав смеси	pH	Способ приготовления
Аммонийная	$NH_4OH + NH_4Cl$	9,3	Смешивают равные объемы 0,1М растворов NH_4OH и хлорида аммония
Ацетатная	$CH_3COOH + NaCH_3COO$	4,7	Смешивают равные объемы 0,1М растворов ацетата натрия и уксусной кислоты
Формиатная	$HCOOH + NaCOOH$	3,7	2,8 г формиата натрия растворяют в 100 мл муравьиной кислоты с массовой долей 98%

IV. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов (при 25° С)

Электролит	Константа диссоциации
Вода	$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$
Гидроксид аммония	$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$
Азотистая кислота	$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота	$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная ортокислота	$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}51 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$
	$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 2{,}2 \cdot 10^{-13}$
Уксусная кислота	$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[HCH_3COO]} = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$

V. Растворимость и произведение растворимости некоторых электролитов (при 18-25° C)

Формула вещества	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
$BaCO_3$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-9}$
$BaSO_4$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$
$SrSO_4$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$
$SrCO_3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[Sr^{2+}][CO_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$
$CaCO_3$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$
$Fe(OH)_2$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$
$Fe(OH)_3$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$
$Zn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 1,0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-23}$
$AgCl$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$
$AgBr$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$[Ag^+][Br^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$
$PbCl_2$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$[Pb^{2+}][Cl^-] = 2,4 \cdot 10^{-4}$
$PbSO_4$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}$

VI. Плотность воды при различных температурах

Температура, °C	Плотность, г/см³	Температура, °C	Плотность, г/см³
15	0,99807	23	0,99651
16	0,99791	24	0,99626
17	0,99774	25	0,99601
18	0,99756	26	0,99575
19	0,99737	27	0,99548
20	0,99717	28	0,99520
21	0,99696	29	0,99491
22	0,99669		

VII. Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака (при 20° С), г/см³

Массовая доля, %	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH	NH_3
2	1,012	1,009	1,008	1,016	0,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,195	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	-
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	-
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	-
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	-
40	1,303	1,246	-	1,411	1,430	-
42	1,321	1,259	-	1,437	1,449	-
44	1,338	1,272	-	1,460	1,469	-
46	1,357	1,285	-	1,485	1,487	-
48	1,376	1,298	-	1,511	1,507	-
50	1,395	1,310	-	1,538	1,525	-
52	1,415	1,322	-	1,564	-	-
54	1,435	1,334	-	1,590	-	-
56	1,456	1,345	-	1,616	-	-
58	1,477	1,356	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-
62	1,520	1,377	-	-	-	-
64	1,542	1,387	-	-	-	-
66	1,565	1,396	-	-	-	-
68	1,587	1,405	-	-	-	-

Массовая доля, %	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH	NH_3
70	1,611	1,413	-	-	-	-
72	1,634	1,422	-	-	-	-
74	1,657	1,430	-	-	-	-
76	1,681	1,438	-	-	-	-
78	1,704	1,445	-	-	-	-
80	1,727	1,452	-	-	-	-
82	1,749	1,459	-	-	-	-
84	1,749	1,466	-	-	-	-
86	1,787	1,472	-	-	-	-
88	1,802	1,477	-	-	-	-
90	1,814	1,483	-	-	-	-
92	1,824	1,487	-	-	-	-
94	1,8312	1,491	-	-	-	-
96	1,8355	1,495	-	-	-	-
98	1,8356	1,501	-	-	-	-
100	1,8305	1,513	-	-	-	-

VIII. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (г – газ; ж – жидкость, тв – твердое тело)

Восстановленная форма (восстановители)	Число обмениваемых электронов	Окисленная форма (окислители)	Потенциал E°, В	Восстановленная форма (восстановители)	Число обмениваемых электронов	Окисленная форма (окислители)	Потенциал E°, В
K (тв)	1	K^+	–2,92	Zn (тв)	2	Zn^{2+}	–0,76
Ca (тв)	2	Ca^{2+}	–2,76	S^{2-}	2	S (тв)	–0,51
Na (тв)	1	Na^+	–2,71	Fe (тв)	2	Fe^{2+}	–0,44
Mg (тв)	2	Mg^{2+}	–0,55	Pb (тв)	2	Pb^{2+}	–0,13
Al (тв)	3	Al^{3+}	–0,30	Fe (тв)	3	Fe^{3+}	–0,04
Mn (тв)	2	Mn^{2+}	–0,10	H_2 (г)	2	$2H^+$	0,00

Восстановленная форма (восстановители)	Число обмениваемых электронов	Окисленная форма (окислители)	Потенциал $E°$, В	Восстановленная форма (восстановители)	Число обмениваемых электронов	Окисленная форма (окислители)	Потенциал $E°$, В
$2S_2O_3^{2-}$	2	$S_4O_6^{2-}$	(+0,1)	NO_2(г)+H_2O	1	NO_3^-+$2H^+$	+0,77
Cu^+	1	Cu^{2+}	+0,17	Ag (тв)	1	Ag^+	+0,80
Sn^{2+}	2	Sn^{4+}	+0,15	Hg (тв)	2	Hg^{2+}	+0,86
Cu(тв)	2	Cu^{2+}	+0,34	$2Br^-$	2	Br_2 (ж)	+1,07
$2I^-$	2	I_2 (тв)	+0,54	$2Cl^-$	2	Cl_2 (г)	+1,36
Fe^{2+}	1	Fe^{3+}	+0,77	Mn^{2+}+$4H_2O$	5	MnO_4^-+$8H^+$	+1,51

IX. Константы устойчивости важнейших комплексных ионов

Формула иона	Уравнение диссоциации иона	Константа устойчивости
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$1\cdot10^{37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$1\cdot10^{44}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,5\cdot10^{9}$
$[PtCl_4]^{2-}$	$[PtCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4Cl^-$	$1\cdot10^{16}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$1,3\cdot10^{35}$
$[CuCl_4]^{2-}$	$[CuCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4Cl^-$	$5\cdot10^{3}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$2,1\cdot10^{13}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$1,5\cdot10^{7}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1,0\cdot10^{21}$
$[NH_4]^+$	$[NH_4]^+ \rightleftharpoons N^{3-} + 4H^+$	$1,5\cdot10^{9}$

X. Степень гидролиза и величина pH 0,1 М растворов некоторых солей (при 18-25° С)

Соль	Продукт гидролиза		Степень гидролиза, %	pH раствора
	формула	константа диссоциации		
$NaCH_3COO$	HCH_3COO	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,007	8,8
NH_4Cl	NH_4OH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,007	5,2
KCN	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$	1,2	11,1
NH_4CN	HCN и NH_4OH	$7 \cdot 10^{-10}$ и $1{,}8 \cdot 10^{-5}$	46,2	9,2
Na_2SO_3	HSO_3^-	$5 \cdot 10^{-6}$	0,014	9,2
$NaHSO_3$	H_2SO_3	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,0003	3,6
Na_2CO_3	HCO_3^-	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	4,2	11,6
$NaHCO_3$	H_2CO_3	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	0,05	8,3
$(NH_4)_2CO_3$	$HCO_3^- + NH_4OH$	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$ и $1{,}8 \cdot 10^{-5}$	86,0	9,13
NH_4CH_3COO	$HCH_3COO + NH_4OH$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,6	7,0
Na_3PO_4	HPO_4^{2-}	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	48,4	12,8
Na_2HPO_4	$H_2PO_4^-$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	0,13	9,9
NaH_2PO_4	H_3PO_4	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,0004	4,6
Na_2S	HS^-	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$	98,0	13,0
NaHS	H_2S	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	0,13	11,0
$(NH_4)_2S$	HS^- и NH_4OH	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$ и $1{,}8 \cdot 10^{-5}$	100,0	9,25
NH_4HS	H_2S и NH_4OH	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$ и $1{,}8 \cdot 10^{-5}$	9,9	8,3

XI. Таблица пересчета pH на концентрацию водородных ионов $[H^+]$, и наоборот

Десятые доли pH	Сотые доли pH									
	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09
,0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813
,1	0,794	0,766	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646
,2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,538	0,525	0,513
,3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407
,4	0,398	0,389	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324
,5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257
,6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,209	0,204
,7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	0,174	0,170	0,166	0,162
,8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129
,9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	0,102

Примечания.

а) Для определения $[H^+]$ по известному pH находят в первом вертикальном столбце первый знак мантиссы величины pH и в первой горизонтальной строке – второй знак этой мантиссы. В точке пересечения линий, идущих от найденных цифр, находят значение $[H^+]$, умножают его на 10 в степени, равной характеристике pH, но взятой с отрицательным знаком.

Пример: pH = 5,36. Тогда $[H^+] = 0{,}437 \cdot 10^{-5}$.

б) Для определения pH по известной величине $[H^+]$ преобразуют величину $[H^+]$ так, чтобы она имела вид числа, начинающегося с 0 и умноженного на 10 в некоторой отрицательной степени. Это число находят в середине таблицы. Затем, двигаясь от него влево и вверх, находят два знака после запятой в величине pH. Характеристика pH будет равна той степени, в которую возведено число 10 в величине $[H^+]$, но с положительным знаком.

Пример: $[H^+] = 2{,}34 \cdot 10^{-7} = 0{,}234 \cdot 10^{-6}$. Тогда pH = 6,63.

ЛИТЕРАТУРА

Справочные издания

Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. 4-е изд., испр. и доп. — Киев: 1974.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1980.

Справочник химика. Т. IV/Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд. – Л.: Химия, 1965.

Учебники и учебные пособия по качественному анализу

Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. 5-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1973.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. 3-е изд., т. I. — М.: Химия, 1970.

Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретические основы современного качественного анализа. — М.: Химия, 1978.

Мурашова В.И., Тананаева А.Н., Ховякова Р.Ф. Качественный химический дробный анализ. — М.: Химия, 1976.

Учебники и учебные пособия по количественному анализу

Алексеев В.Н. Количественный анализ. 4-е изд., перераб. — М.: Химия, 1972.

Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 1. — М.: Высшая школа, 1989.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. 3-е изд., т. II. — М.: Химия, 1970.

Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.

Рябчиков Д.И., Цитович И.К. Ионообменные смолы и их применение. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Ушакова Н.Н. Курс аналитической химии/Под ред. И.П. Алимарина. — М.: Изд-во МГУ, 1984.

Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.

Цитович И.К. Аналитическая химия. — М.: Колос, 1982.

Шарло Г. Методы аналитической химии/Под ред. Ю.Ю. Лурье, в 2-х т. — М.: Химия, 1969. Т. 1,2.

Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.

Физико-химические (инструментальные) методы анализа

Аксенов С.М., Банкин М.П. Физико-химические методы в агрохимии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.

Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. — М.: Высшая школа, 1983.

Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 5-е изд. — Л.: Химия, 1986.

Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. — М.: Высшая школа, 1979.

Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 2. — М.: Высшая школа, 1989.

Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. — М.: Высшая школа, 1983.

Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор. Пер. с нем./Под ред. Ю.А. Клячко — М.: Химия, 1981.

Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1991.

Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. — М.: Наука, 1968.

Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. — М.: Химия, 1982.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. III. — М.: Химия, 1978.

Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1978.

Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. О.М. Петрухина. — М.: Химия, 1987.

Практическое руководство по физико-химическим методам анализа/Под ред. И.П. Алимарина, В.М. Иванова. — М.: Изд-во МГУ, 1987.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. — М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.

Практикум по агрохимии/Под ред. Б.А. Ягодина. — М.: Агропромиздат, 1987.

Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. — М.: Агропромиздат, 1990.

Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Морсанова С.А. Пособие по аналитической химии/Под ред. И.П. Алимарина. — М.: Изд-во МГУ, 1978.

Сборники задач по аналитической химии

Васильев А.М. Сборник задач по аналитической химии. Ч. 1 и 2. Изд-во Казанск. ун-та, 1978.

Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1984.

Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа, 2-е изд., перераб. — Кишинев, 1974.

Мусакин А.П., Храповский А.И., Шайкинд С.П., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. 3-е изд. — Л.: Химия, 1972.

Периодические издания

Журнал аналитической химии.

Журнал "Заводская лаборатория".

Реферативный журнал "Химия".

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное издание

Цитович Игорь Константинович

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *Т.С. Костян*
Мл.редакторы *Л.С. Макаркина, Л.А. Якубец*
Художественный редактор *Т.А. Коленкова*
Художник *В.В. Гарбузов*
Технический редактор *Г.А. Виноградова*
Корректор *С.К. Завьялова*
Оператор *Т.М. Дородных*

ИБ № 9295

ЛР № 010146 от 25.12.91. Изд. № X/E—38. Сдано в набор 29.01.93. Подп. в печать 16.11.93 Формат $60\times88^1/_{16}$. Бум. офс. № 2. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Объем 30,38 усл.печ.л. + 0,123 усл.печ.л.форз. 30,50 усл. кр.-отт. 28,97 уч.-изд.л. + 0,29 уч.-изд.л.форз. Тираж 15 000 экз. Заказ № 100.

Издательство "Высшая школа", 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Набрано на персональном компьютере издательства.

Отпечатано в Московской типографии № 8 Министерства печати и информации Российской Федерации. 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., д. 7.

)3.
2.
л.
л.